

Milan Trsic
Melissa F. Siqueira Pinto

QUÍMICA QUÂNTICA

Fundamentos e aplicações

Inclui Química Computacional Moderna
e exercícios de fixação



Manole

O Professor **Milan Trsic** tem uma longa e bem-sucedida carreira em pesquisa em Química Quântica e quase 50 anos de experiência em ensino superior no Brasil e em outros países.

A Dra. **Melissa F. Siqueira Pinto**, além de contribuir com sólidos conhecimentos teóricos, acrescentou ao texto a linguagem apropriada para que conceitos complexos sejam acessíveis a todos alunos em formação na área.

Química Quântica

Fundamentos e Aplicações

Química Quântica

Fundamentos e Aplicações

Milan Trsic

Melissa F. Siqueira Pinto



Manole

Copyright©2009 Editora Manole Ltda., por meio de contrato com os autores.

Projeto gráfico e editoração eletrônica: Melissa Fabíola Siqueira Pinto

Capa: Departamento de Arte da Editora Manole

Imagem da capa: Melissa Fabíola Siqueira Pinto

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Trsic, Milan

Química quântica : fundamentos e aplicações /

Milan Trsic, Melissa F. Siqueira Pinto. –

Barueri, SP : Manole, 2009.

Bibliografia

ISBN 978-85-204-2766-8

1. Química quântica I. Pinto, Melissa F.

Siqueira. II. Título.

09-00460

CDD-541.28

Índices para catálogo sistemático:

1. Química quântica 541.28

Todos os direitos reservados.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida, por qualquer processo, sem a permissão expressa dos editores.

É proibida a reprodução por xerox.

1a. edição - 2009

Direitos adquiridos pela:

Editora Manole Ltda.

Avenida Ceci, 672 - Tamboré

06460-120 - Barueri - SP - Brasil

Tel.: (11) 4196-6000 - Fax: (11) 4196-6021

www.manole.com.br

info@manole.com.br

Impresso no Brasil

Printed in Brazil

Sumário

Prefácio	ix
1 Noções Matemáticas Específicas	1
1.1 Notação de Dirac	1
1.2 Operadores	3
1.3 Comutadores	4
2 Postulados	9
2.1 Postulado I	10
2.2 Postulado II	12
2.3 Postulado III	16
2.4 Postulado IV	17
3 Átomo de Hidrogênio	23
3.1 Propriedades das Soluções	23
3.2 Experimento de Stern e Gerlach	35
3.3 Regras de Seleção	37
4 Sistemas Polieletrônicos: Átomos e Moléculas	41

4.1	Separação e Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)	43
4.2	Princípio da Exclusão de Pauli	49
4.3	Aproximação das Partículas Independentes (API)	50
4.4	Funções Determinantis de Slater	52
4.5	Spin para Funções Multieletrônicas	55
4.6	Método de Hartree-Fock	66
4.7	Correção da Perturbação de Primeira Ordem para Energia	68
5	Método Variacional e Orbitais Moleculares	73
5.1	Molécula de H_2	80
6	Além da Aproximação das Partículas Independentes	85
6.1	Método Variacional – Interação de Configurações	86
6.2	Teoria da Perturbação	87
6.3	Teoria do Funcional da Densidade	90
7	Métodos de Cálculo, Funções de Base e Programas	95
7.1	Mecânica Molecular	96
7.2	Métodos Semi-Empíricos	97
7.2.1	CNDO, INDO, NDDO e MNDO	98
7.2.2	AM1, PM3 e SAM1	99
7.2.3	PM5 e RM1	101
7.2.4	Armadilhas dos Programas	102
7.3	Funções de Base	104

7.4	Programas	108
8	Estudos de Caso	111
8.1	Reatividade de Compostos Aromáticos (Orientação Orto, Meta e Para)	111
8.2	Retinal e Rodopsina	115
8.3	Sistemas Moleculares Estruturalmente Similares	116
8.3.1	<i>Naftaleno e Azuleno</i>	118
8.3.2	<i>Pireno e Hidroxi-pireno</i>	120
8.3.2	<i>1,2-Diaminonaftaleno, 1,3-Diaminonaftaleno, 1,4-Diaminonaftaleno e 1,5-Diaminonaftaleno</i>	121
8.3.3	<i>Glucose e Frutose</i>	121
8.3.4	<i>Aldeído Cinâmico e Fenetil Álcool</i>	122
8.3.5	<i>Limoneno e β-felandreno</i>	123
8.3.5	<i>Anfetamina e Metanfetamina</i>	124
8.3.6	<i>Paracetamol e Fenacetina</i>	125
	Apêndices	129
A	Livros-Texto Recomendados	129
B	Constantes Físicas, Unidades Atômicas e Fatores de Con- versão	131
C	Coordenadas Cartesianas e Coordenadas Polares Esféricas	133
D	Propriedades Algébricas dos Operadores Diferenciais	135

Referências Bibliográficas	136
Índice Remissivo	153

Prefácio

A história da mecânica quântica começou a ser “escrita” a partir de 1900, com o estudo de **Max K. E. L. Planck** sobre a radiação de “corpos negros” e a proposta de quantização de energia. A aplicação dessas hipóteses foi discutida por Albert Einstein, em 1905, através do **efeito fotoelétrico**. A partir de então, vários brilhantes cientistas ajudaram a edificar a mecânica quântica e assim foi possível chegar à nossa atual capacidade de cálculo de propriedades de átomos e moléculas.

Desde 1925 a química quântica tem evoluído tanto metodologicamente como conceitualmente. Além disso, os computadores e os programas ganharam em velocidade e qualidade, bem como nossa capacidade de prover informações úteis melhorou consideravelmente. Vale ressaltar que não há dúvida de que o admirável modelo de Hartree e Fock e a separação de Born e Oppenheimer marcaram nossos conceitos e nossa linguagem.

É crescente o número de laboratórios que possuem alguns programas utilizados pelos químicos quânticos e que possuem sua própria abordagem teórica. Mas isso, às vezes, é uma armadilha para quem não tem conceitos

fundamentais sedimentados e não conhece as finalidades e limitações de um dado programa. Um dos propósitos deste curso é justamente alertar o potencial usuário "amador" sobre as armadilhas que deve evitar.

Este livro destina-se tanto a alunos de graduação como a alunos de pós-graduação. Para satisfazer esses objetivos, foram considerados vários enfoques e programas ministrados em diversos cursos de química ou que utilizam química em seus fundamentos.

No caso dos cursos de graduação, para ir ao encontro de temáticas usuais encontradas em disciplinas como Química Geral ou Físico-Química, enfocamos com muito detalhe o átomo de hidrogênio no Capítulo 3 e desenvolvemos o exemplo simples de uma molécula diatômica, H_2 , no Capítulo 5. Por outro lado, visando também abranger cursos de pós-graduação para alunos de diversas áreas da química, abordamos ainda temas bem mais especializados como o método de Hartree-Fock, no Capítulo 4, e a Teoria de Perturbação e o método de Interação de Configurações, no Capítulo 6, sem a intenção, no entanto, de esgotar o tratamento desses tópicos. Em relação aos estudantes de pós-graduação, visamos contribuir para o aprimoramento de seu conhecimento, bem como aumentar o interesse em Química Quântica, auxiliando-os ainda durante a elaboração de sua dissertação ou tese.

Esperamos que estudantes das mais diversas especialidades, como Físico-Química, Eletroquímica, Termodinâmica Química, Química Orgânica, Cinética Química, Química Inorgânica, Cristalografia, Química do Estado Sólido (enfim, a lista é longa), possam perceber a importância da Química Quântica e como relacioná-la aos problemas encontrados nos

laboratórios, assim como quanto o seu aprendizado poderá dar eventual suporte às suas pesquisas.

Para o caso específico do aluno que prepara uma tese em Química Quântica, este livro será o primeiro de vários textos mais especializados que seu programa de pós-graduação ou orientador irão recomendar.

A segunda metade do livro aborda os estudos de casos, em que um determinado "problema" é discutido sob o ponto de vista da Química Quântica, analisando-se os resultados dos cálculos e relacionando-os com fundamentos da química. Neste contexto, um fato importante a ser ressaltado é que ainda não foi criado um programa de computador que possa substituir o conhecimento sobre ciências do usuário, ou que possa automaticamente e com autonomia solucionar o problema visado pelo usuário. Assim, na parte de estudos de casos, insistimos que não basta simplesmente desenhar de qualquer maneira uma molécula no computador e utilizar os resultados como sendo a "verdade absoluta", sem ter uma metodologia científica de trabalho reconhecida e uma análise crítica dos resultados obtidos baseada no conhecimento da química quântica e do assunto concernente à área de aplicação de tal molécula.

As metas que este livro busca atingir são:

1. Ensinar as noções básicas da Química Quântica e como esses conceitos têm permeado nossa linguagem na química em geral. Uma abordagem didática especial é apresentada principalmente nos capítulos iniciais do livro, para que esses fundamentos sejam também compreensíveis aos alunos de graduação.

2. Capacitar o aluno a entender um artigo científico que, de alguma maneira, utiliza a Química Quântica.
3. Mostrar alguns dos programas mais utilizados para cálculos de Química Quântica e como eles poderiam contribuir para a pesquisa específica de interesse do aluno.

Este livro baseia-se na experiência de Milan Trsic, adquirida durante várias décadas de ensino de Química Quântica, desde o início dos anos 1960 como monitor na Universidade do Chile e culminando no cargo de Professor Titular na Universidade de São Paulo. Nesta instituição, Milan Trsic, ao longo dos anos, elaborou um curso de Química Quântica adaptado especificamente para alunos das mais diversas áreas da química.

A co-autora deste livro é a Dra. Melissa Fabíola Siqueira Pinto, que concluiu seu doutorado na Universidade de São Paulo em 2007 e, durante vários anos, foi monitora da disciplina de Química Quântica na pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos. Além do seu conhecimento em Química Quântica, ela contribuiu reescrevendo, de forma mais aprazível, os tópicos que seriam de difícil leitura para os estudantes iniciantes.

O livro está dividido, de maneira geral, em duas partes:

- i) A primeira discute o formalismo da Química Quântica e, no final de alguns capítulos, há exercícios pertinentes ao assunto abordado.

- ii) A segunda etapa consiste no estudo de casos. Geralmente, ao cursar a disciplina o aluno recebe um grupo de moléculas estruturalmente análogas para estudar e comparar as propriedades obtidas teoricamente com resultados experimentais publicados na literatura. Com o auxílio de um monitor, aprende a preparar os dados de entrada, utilizar um ou vários programas, analisar e expor os resultados. No Capítulo 8 sugerimos alguns exemplos de casos que poderão ser estudados.

É importante alertar o leitor sobre o tratamento físico-matemático adotado neste livro. Na apresentação dos axiomas da Mecânica Quântica e no tratamento de sistemas simples como o átomo de hidrogênio, o tratamento é rigoroso, mas temas mais complexos que não julgamos essenciais aos estudantes aos quais o livro é dirigido são tratados qualitativamente. Para o caso de sistemas polieletrônicos e particularmente de moléculas, apresentaremos simplificações das equações e dos conceitos, com o cuidado de enfatizar os aspectos conceituais essenciais, como no tratamento dado por nós para a separação de Born e Oppenheimer.

No Capítulo 1 – Noções Matemáticas Específicas, são apresentados novos conceitos com enfoque para Química Quântica e que, usualmente, não são abordados nos cursos de graduação.

No Capítulo 2 – Postulados, os axiomas que regem a Mecânica Quântica são tratados com bastante rigor e detalhe, discutindo diversas conseqüências conceituais. No entanto, vários teoremas que decorrem desses postulados são omitidos.

O Capítulo 3 – Átomo de Hidrogênio mostra a solução do primeiro sistema atômico, em que foram introduzidos conceitos hoje consolidados, como níveis de energia e orbitais. O tratamento enfatiza os aspectos conceituais da solução, sem entrar nos detalhes matemáticos. Nesse capítulo são discutidas as propriedades das funções, o espectro discreto do átomo de hidrogênio e as noções básicas de espectroscopia.

No Capítulo 4 – Sistemas Polieletrônicos: Átomos e Moléculas, é dado destaque à Aproximação das Partículas Independentes, que marcou conceitos e linguagem na Química e na Física.

No Capítulo 5 – Método Variacional e Orbitais Moleculares, é discutida a sistemática teórica e matemática empregada para estimar as propriedades de moléculas.

O Capítulo 6 – Além da Aproximação das Partículas Independentes mostra ao leitor as ferramentas disponíveis para a obtenção exata das propriedades de sistemas polieletrônicos, sem pretender, com este livro, o seu aprofundamento.

O Capítulo 7 – Métodos de Cálculo, Funções de Bases e Programas é um guia para que o leitor se oriente quanto a variedade de alternativas de cálculo disponíveis.

Finalizamos com o Capítulo 8 – Estudo de Caso, em que são mostrados exemplos de temas que poderão ser utilizados para projetos de trabalho dos alunos.

Esta metodologia para ensinar Química Quântica tem sido aplicada durante duas décadas no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Podemos assegurar, com satisfação, que a maioria dos

alunos tem se esmerado para alcançar a nota máxima, tanto nas provas teóricas como na parte expositiva relativa ao projeto pessoal.

Milan Trsic e Melissa Fabíola Siqueira Pinto

Instituto de Química de São Carlos/USP

Capítulo 1

Noções Matemáticas Específicas

Para o melhor aproveitamento do conteúdo deste livro, o aluno deve conhecer previamente alguns assuntos, como cálculo (integrais, derivadas, noções de equações diferenciais) e álgebra linear (matrizes, determinantes, equações lineares). São necessários ainda conceitos de coordenadas polares esféricas (campo central) e elípticas (moléculas diatômicas).

A seguir, serão apresentados alguns conceitos mais específicos de Química Quântica.

1.1 Notação de Dirac

Para facilitar e simplificar a compreensão das expressões matemáticas envolvidas na Química Quântica será adotada a notação proposta pelo físico britânico Paul A. M. Dirac, denominada notação *bracket* de Dirac (ou *bra-ket*), quando for conveniente¹. Nesta notação, o estado quântico descrito pela função de onda Ψ_w é representado pelo símbolo $|w\rangle$, chamado de vetor *ket*, e o seu complexo conjugado transposto Ψ_w^\dagger é dado

por $\langle w|$, o qual é denominado vetor *bra*. Dessa forma, o vetor *ket* pode ser representado da seguinte maneira:

$$|w\rangle = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

onde w_i são seus componentes, sendo $i = 1, 2, \dots, n$. O vetor *bra* pode ser representado por:

$$\langle w| = \left(w_1^* \quad w_2^* \quad \cdots \quad w_n^* \right) \quad (1.2)$$

O produto escalar de um vetor *bra* $\langle d|$ e um vetor *ket* $|d\rangle$ é dado por $\langle d|w\rangle$, assim:

$$\langle d|w\rangle \equiv \int \Psi_d^* \Psi_w \, d\tau \quad (1.3)$$

Se um operador \hat{O} é representado entre os vetores *bra* e *ket*, $\langle d|\hat{O}|w\rangle$, significa dizer que:

$$\langle d|\hat{O}|w\rangle \equiv \int \Psi_d^* \hat{O} \Psi_w \, d\tau \quad (1.4)$$

É interessante notar que no caso da função ser um vetor, a sua identidade é dada por $\langle d|w\rangle = \langle w|d\rangle^*$ e é de fácil dedução. E com a propriedade de **ortonormalidade** das funções de onda, que será melhor discutida no Capítulo 3, observa-se que:

$$\langle d|d\rangle = 1 \quad (1.5)$$

$$\langle d|w\rangle = 0 \quad (1.6)$$

No entanto, o leitor deve notar que $|w\rangle$ pode ser um escalar, como na equação 1.7. Este será o caso mais abordado neste livro:

$$|w\rangle = [w_1] \quad (1.7)$$

1.2 Operadores

O conceito de operador não é uma noção familiar a todos, como é o de função. As funções descrevem as relações matemáticas entre números, enquanto um operador \hat{O} é uma estrutura matemática que age sobre uma função para transformá-la em uma outra função. A função age sobre uma variável para gerar um novo valor, como apresentado genericamente na equação 1.8:

$$f(x) = y \quad (1.8)$$

No entanto, o operador age sobre uma função da seguinte maneira:

$$\hat{O}f(x) = g(x) \quad (1.9)$$

Os operadores que nos interessarão são derivadas ou matrizes. Assim, na equação 1.10, por exemplo, se $\hat{O} \equiv \frac{d}{dx}$, teremos:

$$\hat{O}f(x) = f'(x) \quad (1.10)$$

Um caso da maior relevância em mecânica quântica, cujas consequências serão discutidas em diversos contextos neste livro, é quando o operador reproduz a mesma função multiplicada por uma constante k , como em:

$$\hat{O}f(x) = kf(x) \quad (1.11)$$

Neste caso particular, $f(x)$ é a autofunção do operador \hat{O} e k é o autovalor correspondente. Um exemplo trivial, mas que ilustra a noção de autofunção e autovalor é a equação 1.12:

$$\frac{d(e^{ax})}{dx} = ae^{ax} \quad (1.12)$$

1.3 Comutadores

Para discutir um aspecto importante vinculado com o Postulado III, que será abordado no Capítulo 2, introduziremos o conceito matemático de **comutador**. O comutador de dois operadores \hat{A} e \hat{B} é representado por:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.13)$$

Para verificar o valor de um comutador, ele deve ser aplicado sobre uma função, isto é, $[\hat{A}, \hat{B}]f$. Se $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv 0$, os operadores \hat{A} e \hat{B} comutam. A consequência é que os dois operadores possuem autofunções em comum. Caso contrário, quando $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, isso quer dizer que as propriedades representadas pelos operadores \hat{A} e \hat{B} não podem ser medidas simultaneamente. Essa propriedade será discutida com mais detalhes no próximo capítulo.

Exercícios

1. Sabendo-se que os operadores de spin de Pauli são dados por

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, S_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, S_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ e } \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \text{ calcule o valor do comutador } [S_x, S_y] \text{ utilizando os}$$

operadores de spin de Pauli.

Resolução:

Como $[S_x, S_y] = S_x S_y - S_y S_x$, logo:

$$\bullet S_x S_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$$

$$\bullet S_y S_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}$$

Portanto,

$$[S_x, S_y] = \begin{bmatrix} i/4 & 0 \\ 0 & -i/4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} -i/4 & 0 \\ 0 & i/4 \end{bmatrix} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = i S_z$$

2. Mostre que se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são autofunções de H , que possuem o mesmo valor para E , $H|\psi_1\rangle = E|\psi_1\rangle$ e $H|\psi_2\rangle = E|\psi_2\rangle$, então $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$ é autofunção de H com autovalor E , sendo c_1 e c_2 números complexos.

3. Utilize a representação do spin de Pauli para demonstrar que $(S_x + iS_y)\beta = \alpha$.
4. Demonstre que $(S_x - iS_y)\alpha = \beta$, utilizando a representação de Pauli para o spin.
5. Qual o autovalor da função α para o operador de S_z ?

Capítulo 2

Postulados

Toda teoria deve possuir um conjunto de pilares nos quais se firmar. Esses pilares são os chamados postulados ou axiomas. Os postulados não são demonstrados, porém são baseados em resultados experimentais, conhecimento acumulado e bom senso. A partir do conjunto inicial de postulados, obtêm-se as conclusões e os teoremas que regerão a teoria.

Um conjunto de postulados poderá se sustentar por um período relativamente prolongado se for consistente, sem necessidade de ser mudado para acomodar novos resultados experimentais. Assim, os postulados da mecânica quântica mantêm-se válidos desde 1930 até nossos dias. Certamente esse período é significativo, considerando o ritmo cada vez mais acelerado das descobertas científicas e tecnológicas.

A seguir, apresentamos os postulados da mecânica quântica na forma e ordem que nos parece facilitar o entendimento. Porém, o leitor precisará relembrar alguns conceitos estudados nas disciplinas de Cálculo.

2.1 Postulado I

Existe uma função de espaço e tempo $\Psi(q, t)$, onde $q = (x, y, z)$ ou $q = (x_i, y_i, z_i)$ no caso de várias partículas, e que contém todas as informações sobre um dado sistema. Lembramos ao leitor que toda função é unívoca e, além disso, para ser aceitável ela deverá apresentar as seguintes propriedades:

I.a A função deve ser contínua, Figura 2.1(a). Um exemplo de descontinuidade pode ser observado na Figura 2.1(b), onde a função g não é contínua no ponto c .

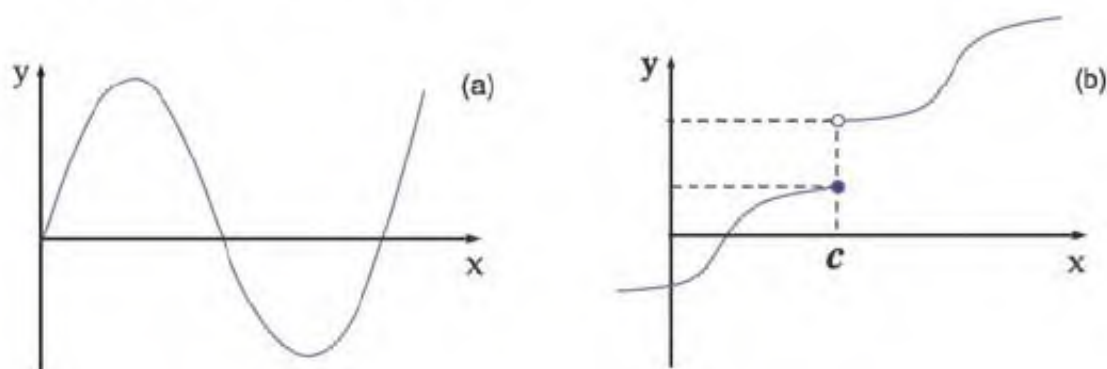


Figura 2.1: (a) Representação da função contínua $y = \text{sen}(x)$ e (b) função g descontinua no ponto $x = c$.

I.b A integração do quadrado da função deve dar um número finito. Somente assim ela poderá ter uma interpretação estatística, como será explicado mais adiante:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = a \quad (2.1)$$

onde a é um número positivo finito.

A regra I.b, equação 2.1, provém de mais um postulado chamado de interpretação probabilística de Born^{2,3}, que alguns livros colocam em forma separada e que diz que a probabilidade P de encontrar uma partícula em um dado volume ($d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$, no caso de coordenadas esféricas) em um determinado ponto x é encontrada utilizando-se a seguinte expressão:

$$P = \Psi^* \Psi \, d\tau \quad (2.2)$$

A máxima probabilidade de encontrar uma partícula nesse determinado espaço em um tempo t , denominada **densidade de probabilidade** ou distribuição de probabilidade, é dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 \, d\tau = 1 \quad (2.3)$$

Então, o resultado da integral apresentada na equação 2.3 não pode ser maior do que 1 e tem, necessariamente, que ser igual a 1 porque há certeza de que a partícula será encontrada se todo o espaço for considerado. Esse postulado implica que a função de onda deverá ser quadraticamente integrável.

Uma função que apresenta a relação anterior está **normalizada** e, desse modo, permite uma interpretação probabilística. Nem toda função f será inicialmente normalizada, isto é, $\int |\Psi|^2 \, d\tau = a$; no entanto, sua normalização pode ser feita escrevendo:

$$\Psi = N f \quad (2.4)$$

A partir desta equação encontra-se $N = 1/\sqrt{a}$. A constante N é denominada constante de normalização.

O conjunto de funções que possuem as propriedades mencionadas neste postulado é denominado pelos matemáticos espaço de Hilbert.

2.2 Postulado II

Um conceito matemático muito importante para a teoria quântica foi introduzido pelo matemático francês Charles Hermite (24/12/1822 - 14/01/1901). Ele é definido pelos operadores hermitianos, desta forma qualquer propriedade pode ser associada a um operador linear e hermitiano. A importância destes operadores consiste principalmente no fato de que seus autovalores são reais. Desse modo, as propriedades físicas são representadas por operadores hermitianos lineares.

Um operador \hat{O} é hermitiano se:

$$\langle O \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\tau = \langle O \rangle^* \quad (2.5)$$

ou, segundo a notação de Dirac, $\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle^*$. Portanto, Ψ_i e Ψ_j são autofunções linearmente independentes geradas pelo operador \hat{O} .

Segundo este postulado, todos os valores calculados para as propriedades serão números reais. Dessa forma, tem-se em mãos uma ferramenta matemática muito importante, já que estamos habituados a medir valores reais. Além disso, pode ser utilizada mesmo que \hat{O} seja complexo.

Observe que, se um operador é real, $\hat{O} = \hat{O}^*$, como é o caso do operador hamiltoniano que discutiremos em breve, a equação 2.5 adquire a forma:

$$\int \Psi_i^* (\hat{O} \Psi_j) d\tau = \int (\Psi_i^* \hat{O}) \Psi_j d\tau \quad (2.6)$$

O conceito de operador linear é de fácil entendimento. Seja a função f uma combinação linear das funções g_1 e g_2 , isto é:

$$f \equiv c_1 g_1 + c_2 g_2 \quad (2.7)$$

onde c_1 e c_2 são números. Então a aplicação do operador \hat{O} sobre a função f será dada por:

$$\hat{O}f = \hat{O}(c_1 g_1 + c_2 g_2) = c_1 \hat{O}g_1 + c_2 \hat{O}g_2 \quad (2.8)$$

ou seja, \hat{O} se distribui nos termos entre parênteses e age sobre cada função. Deve ser notado que $\hat{O} \equiv$ “derive em relação a x ” é linear, enquanto que $\hat{O} \equiv$ “eleve x ao quadrado” não pode ser escrito na forma da relação apresentada na equação 2.8.

O segundo postulado estabelece uma correspondência entre a propriedade e o operador que a descreve, como pode ser observado nos exemplos da Tabela 2.1.

Segundo a mecânica clássica, a energia cinética de um determinado sistema de massa m é definida por:

$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.9)$$

Tabela 2.1: Algumas propriedades e seus operadores correspondentes

Propriedade	Símbolo	Operador
<i>Tempo</i>	t	t
<i>Momento</i>	p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
<i>Posição</i>	x	x

Usando a definição da Tabela 2.1 para o operador momento, obtemos para a energia cinética:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left\{ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right\} \quad (2.10)$$

Sabendo que o operador laplaciano é dado por

$$\nabla^2 \equiv \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\}$$

o operador de energia cinética pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.11)$$

A soma da energia cinética, equação 2.11, e da energia potencial (V) classicamente define a expressão para energia total do sistema (E) dada por:

$$E = T + V \quad (2.12)$$

Ainda para sistemas quânticos, o operador hamiltoniano ou simplesmente hamiltoniano é igual à energia total do sistema:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = E \quad (2.13)$$

Desse modo, segundo a mecânica quântica, o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.14)$$

onde a massa do elétron é m_e , Z é número atômico, e é a carga do próton (em u.a.), ϵ_0 é a permissividade do vácuo e r é a distância do elétron ao núcleo. Substituindo $Z = 1$ e ϵ_0 na expressão da energia potencial da equação 2.14, sabendo que a massa reduzida de um átomo de hidrogênio é dada por $\mu = m_e m_n / M_t$ (onde m_n é a massa do núcleo e M_t é a massa total) e fazendo uma transformação de coordenadas, obtém-se a seguinte expressão para o hamiltoniano de um átomo de hidrogênio:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (2.15)$$

Nem todas as propriedades apresentadas na Tabela 2.1 podem ser medidas simultaneamente, mas apenas aquelas cujos operadores comutam. Se os operadores não comutam, a obtenção simultânea das duas propriedades é impossível.

Em 1927, Heisenberg^{4,5} formulou esta “impossibilidade” como um princípio, o famoso **princípio da incerteza de Heisenberg**. Este princípio tem motivado enormes controvérsias. Vale ressaltar que Eins-

tein não concordava com este princípio por achar que essa interpretação mostrava que a mecânica quântica estava incompleta⁶. Muitos esforços têm sido dedicados à procura de uma formulação da mecânica quântica para que não haja essa incerteza, mas até o momento não obtiveram sucesso. Portanto, essa impossibilidade continua sendo válida.

Um exemplo clássico de operadores que não comutam é o da posição e momento para a mesma coordenada, $[x, p_x]$. Assim, aplicando o comutador sobre uma função, temos:

$$\begin{aligned} [x, p_x]f &= x(-i\hbar)\frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar\frac{\partial(xf)}{\partial x} \\ &= -i\hbar x f' + i\hbar x f' + i\hbar f \end{aligned} \quad (2.16)$$

Com isso, $[x, p_x] = i\hbar$.

2.3 Postulado III

Este postulado define o valor médio de um operador como sendo

$$\bar{W} \equiv \langle \hat{W} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.17)$$

Se Ψ é normalizada, então $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, portanto:

$$\langle \hat{W} \rangle = \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

Um caso extremamente importante, como antecipado na equação 1.1, é quando a função é autofunção do operador, isto é:

$$\hat{W}|\Psi\rangle = w|\Psi\rangle \quad (2.19)$$

onde w é um número real e autovalor do operador \hat{W} . Então teremos:

$$\langle \hat{W} \rangle = \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle = \langle \Psi | w | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle = w \quad (2.20)$$

Sendo Ψ normalizada, a equação 2.20 denota que estamos frente a um estado puro do sistema, com um único valor possível da propriedade W .

2.4 Postulado IV

A função Ψ deve satisfazer a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \quad (2.21)$$

A equação acima não pode ser deduzida, visto que é axiomática. As relações apresentadas anteriormente, principalmente as propostas por de Broglie⁷⁻⁹, e resultados experimentais conhecidos na época levaram Erwin R. J. A. Schrödinger a formular a equação 2.21.

Neste livro será dado enfoque a estados estacionários.* Um exemplo de sistema estacionário é um átomo de hidrogênio no estado $1s$ dentro de uma caixa cujas paredes não permitem a passagem de nenhum tipo de radiação, nem transferência de calor, nem outras partículas. Assim, esse átomo de hidrogênio permanecerá indefinidamente no estado $1s$. Isso não implica que o átomo de hidrogênio esteja imóvel, na verdade ele se desloca no espaço e o elétron certamente não está em repouso. Contudo, sua energia é constante ao longo de qualquer tempo atualmente mensurável. Por outro lado, um exemplo de um sistema que não é estacionário é o núcleo de um átomo radioativo: ele emite radiação e sua massa muda com o tempo.

Para o caso dos estados estacionários, o hamiltoniano do sistema não depende explicitamente do tempo, o que pode ser escrito como $(\partial H / \partial t) = 0$. Então a equação 2.21 de Schrödinger assume uma forma diferente. Utilizando o procedimento de separação de variáveis, temos

$$\Psi(q, t) = \psi(q)\varphi(t) \quad (2.22)$$

Desse modo, a equação 2.21 torna-se:

$$\hat{H}(\psi\varphi) = i\hbar \frac{\partial(\psi\varphi)}{\partial t} \quad (2.23)$$

$$\varphi \hat{H} \psi = i\hbar \psi \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (2.24)$$

* Quando falamos em estados estacionários, não queremos dizer que tal partícula encontra-se em repouso; nós nos referimos a estados cujas energias não variam com o tempo, ou seja, são conservadas.

Dividindo ambos os lados da equação 2.24 por $(\varphi\psi)$,

$$\frac{1}{\psi(q)}\hat{H}\psi(q) = \frac{i\hbar}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = E \quad (2.25)$$

Na equação 2.25, E é a constante de separação que, comparada com resultados experimentais, mostrou-se idêntica à energia do sistema. Portanto obtém-se:

$$\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\varphi(t) \quad (2.26)$$

a qual é uma equação diferencial ordinária, visto que depende apenas da variável t .

$$\int \frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)} = \int \frac{-iE}{\hbar} dt \quad (2.27)$$

Resolvendo a equação 2.27, encontra-se:

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}e^k \quad (2.28)$$

Considerando $C = e^k$, podemos escrever a solução para a função $\varphi(t)$, equação 2.21, da seguinte forma:

$$\varphi(t) = Ce^{-iEt/\hbar} \quad (2.29)$$

Para sistemas estacionários, $C = 1$, visto que $\varphi(0) = Ce^{(-iE/\hbar).0} = 1$, e então

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.30)$$

Portanto, a forma completa para a função de onda é dada por:

$$\Psi(q, t) = \psi(q)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.31)$$

É interessante notar que para estados estacionários

$$|\Psi|^2 = e^{-iEt/\hbar}\psi(q)e^{iEt/\hbar}\psi(q) = |\psi(q)|^2 \quad (2.32)$$

ou seja, a densidade de probabilidade é independente do tempo.

Assim, reescrevendo a equação 2.25, temos

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (2.33)$$

A equação 2.33 é a equação de Schrödinger independente do tempo para estados estacionários e, como ela tem mais de uma solução, uma forma mais geral de expressá-la é dada a seguir:

$$\hat{H}_n\psi_n(q) = E_n\psi_n(q), \text{ para } n = 1, 2, \dots \quad (2.34)$$

Portanto, a função ψ_n da equação 2.34 é autofunção do operador H , a qual corresponde ao autovalor E_n .

Exercícios

1. Calcular o valor médio de r^2 na função $1s$, $\langle \Psi_{100} | r^2 | \Psi_{100} \rangle$, a qual é dada por $\Psi_{1s}(r) = \Psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$.

Resolução:

A partir da função $1s$, obtém-se:

$$\langle \Psi_{100} | r^2 | \Psi_{100} \rangle = \langle \Psi_{1s} | r^2 | \Psi_{1s} \rangle = \bar{r}^2 \quad (2.35)$$

Como a função $1s$ é dada por $\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$, substituindo-a na expressão (2.35), teremos:

$$\bar{r}^2 = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} r^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} d\tau \quad (2.36)$$

onde $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\phi d\varphi$.

Rearranjando a equação (2.36) obtém-se:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r^4 e^{-2r} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (2.37)$$

Sabendo-se que $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$, conclui-se que

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{\pi} 0,75 [-\cos\pi - (-\cos 0)] 2\pi$$

$\bar{r}^2 = 3 u.a.$

2. A forma da função $2s$ para o átomo de hidrogênio é $\Psi_{200}(r) = \Psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2}$. Encontre:
- (a) O valor de r para $\Psi(r) = 0$.
 - (b) O valor de r no ponto de mínimo.
 - (c) O valor de $\Psi(r)$ no ponto de mínimo.
 - (d) O valor de $\Psi(r)$ na origem.
 - (e) O valor de $\Psi(r)$ para $r = \infty$.
3. Calcule o valor médio de r para a função radial $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$.
4. Quais as propriedades necessárias para que uma função de onda seja aceitável? Discuta.
5. Calcule a constante de normalização N para $\Psi(r) = Nre^{-(r/2)}\cos\theta$.
6. A função de onda do orbital $1s$ (não normalizada) do átomo de hidrogênio é dada por $\Psi_{1s}(r) = e^{-r/a_0}$, onde a_0 é o raio atômico de Bohr.
- (a) Normalize esta função.
 - (b) Com a função normalizada, calcule o valor médio do operador r .

Capítulo 3

Átomo de Hidrogênio

3.1 Propriedades das Soluções

O átomo de hidrogênio é o sistema atômico mais simples para aplicar a mecânica quântica. No entanto, fornece importantes informações que podem ser utilizadas para fazer algumas aproximações para os outros elementos da tabela periódica.

Em unidades atômicas, as energias dos níveis do átomo de hidrogênio podem ser descritas por meio de uma fórmula surpreendentemente simples:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \text{ (u.a.)} \quad (3.1)$$

sendo $n = 1, 2, \dots$

A Figura 3.1 ilustra os valores de energia para $n = 1, 2, 3, \dots$, em unidades atômicas, $E_1 = -0,5$, $E_2 = -0,125$, \dots . Quando n aumenta, os níveis ficam cada vez mais próximos. A diferença de energia entre os dois

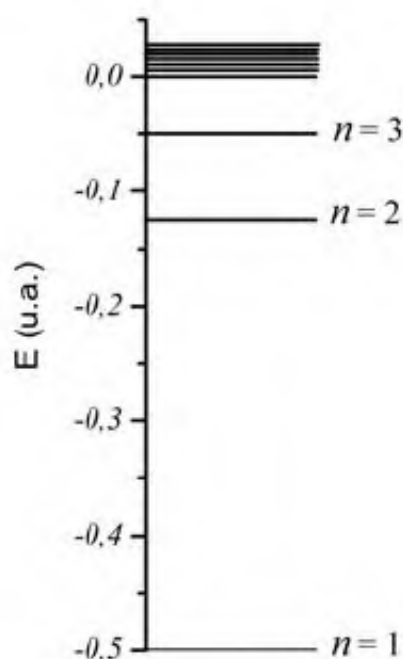


Figura 3.1: Níveis de energia para o átomo de hidrogênio.

primeiros níveis é grande e um bom exercício seria calcular a distribuição de Boltzmann entre estes níveis para um mol de átomos de hidrogênio a 25°C . O nível $n = 1$ é o que apresenta a menor energia possível para o átomo de hidrogênio e chama-se **estado fundamental** (para sistemas de um elétron poderemos usar indistintamente os termos nível ou estado; já para sistemas com mais de um elétron, deve ser feita uma distinção clara entre os dois termos). Todos ou outros estados, a partir de $n = 2$, são estados excitados do átomo de hidrogênio e tanto o estado fundamental como todos os estados excitados são estados ligados, ou seja, o átomo de hidrogênio realmente existe. Como pode ser observado na Figura 3.1, os níveis de energia são discretos, como Bohr já havia mostrado em seu modelo, e somente são possíveis as energias dadas pela equação 3.1.

Aplicando a equação 3.1 podemos encontrar a energia necessária para

um átomo saltar do nível n_i para o nível n_f :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (3.2)$$

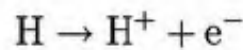
Esta excitação é induzida por absorção de radiação eletromagnética e será possível somente se

$$\Delta E = h\nu \quad (3.3)$$

onde ν é a frequência da radiação incidente.

A equação 3.3 é chamada de relação de Planck. Em um tempo muito curto, da ordem de 10^{-15} s, o átomo emite a mesma energia de volta e com o mesmo sinal, positivo. É interessante lembrar que os espectroscopistas haviam descoberto a equação 3.2 antes da formulação da mecânica quântica.

Para energias iguais a zero ou maiores, o átomo de hidrogênio não existe mais, pois sofreu o processo de ionização:



Para um átomo no nível n_i , a menor energia necessária para ionizá-lo será

$$E_\infty - E_{n_i} = 0 + \frac{1}{2n_i^2} = \frac{1}{2n_i^2} \quad (3.4)$$

Salientamos que a equação 3.4 é válida apenas para sistemas monoelétrônicos.

O esquema de um simples sistema de espectroscopia é mostrado na Figura 3.2, para ilustrar a origem do espectro de linhas de absorção. Nesta figura, há uma fonte de luz branca que contém todas as frequências. Em seguida, a fenda desempenha a função de selecionar um feixe fino. A seguir, há um prisma que refrata e divide a luz em frequências distintas e uma fenda que tenta selecionar um feixe que seja o mais monocromático possível. Esse feixe atravessa a amostra e, para acontecer absorção, três condições devem ser satisfeitas:

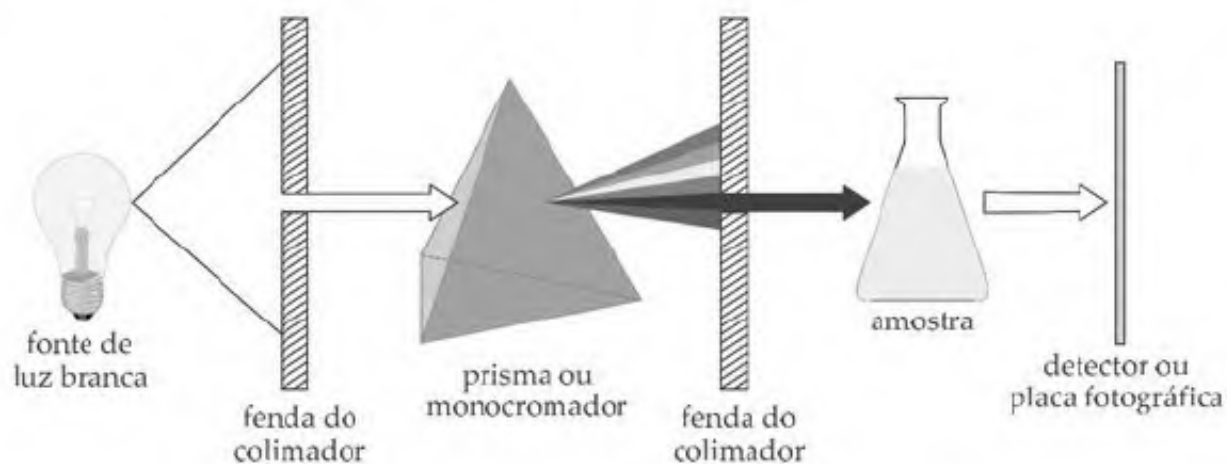


Figura 3.2: Esquema de um sistema de espectroscopia simples.

- Deve acontecer colisão entre o fóton e o átomo. Amostras muito diluídas podem não causar absorção.
- A frequência da luz incidente deve coincidir exatamente com a relação dada pela equação 3.3.
- A probabilidade de transição deve ser diferente de zero, $P \neq 0$. Transições com $P = 0$ são chamadas de proibidas e, mesmo que sejam satisfeitas as condições (a) e (b), não acontecerão. Mais

adiante esta situação será discutida sob o nome "Regras de Seleção para o Átomo de Hidrogênio".

Se há absorção da frequência incidente, a luz não atingirá a placa fotográfica posicionada atrás da amostra. Todas as outras frequências serão transmitidas e iluminarão a emulsão da placa. Então haverá linhas escuras correspondendo exatamente às diferenças da equação 3.1. Este é o experimento fundamental que mostra o espectro de linhas do átomo de hidrogênio. Deve ser observado que as linhas correspondem às diferenças entre os níveis de energia.

Para quantificar o experimento, um sistema mecânico acopla o giro do prisma com o deslocamento da placa fotográfica. Deste modo, cada segmento da placa corresponde a uma frequência.

Deve ficar claro para o leitor que estamos descrevendo um experimento descoberto no século XIX e que os instrumentos de espectroscopia utilizados atualmente são bem mais sofisticados, mas a essência é a mesma.

Como discutido anteriormente, a equação 2.15 descreve o operador hamiltoniano para o átomo de hidrogênio. Uma forma mais geral e com soluções semelhantes é a dos átomos hidrogenóides, ou seja, íons que apresentam apenas um elétron: He^+ , Li^{2+} , etc., onde Z é a carga do núcleo. Estes átomos possuem as seguintes energias, de acordo com seus respectivos estados ou níveis n :

$$E_n(Z) = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (3.5)$$

Sistemas mais simples, como uma partícula livre ou uma partí-

cula confinada em uma caixa, podem ser resolvidos de forma exata utilizando-se coordenadas cartesianas. Para maiores detalhes sobre estes sistemas, consultar os livros-textos recomendados no Apêndice I. No entanto, para sistemas em um campo central, como é o caso da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, a solução não poderá ser encontrada utilizando-se estas coordenadas. Para tal finalidade é necessário fazer a conversão de coordenadas do hamiltoniano correspondente de cartesianas para coordenadas polares esféricas, $H\psi(x, y, z) = H\psi(r, \theta, \varphi)$. A partir desta transformação, a equação de Schrödinger passa a ter a forma:

$$H\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (3.6)$$

A função ψ é separável em um produto de três funções de uma variável só, como em:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (3.7)$$

Os detalhes desta solução podem ser encontrados em livros clássicos como os de Eyring, Walter e Kimball¹⁰ ou o de Linus Pauling e Wilson¹¹. Todas as equações diferenciais necessárias para esta solução (Laguerre, Lagrange e harmônicos esféricos) foram desenvolvidas pelos matemáticos nos séculos XVIII e XIX. Não obstante, as condições de discretização apenas surgiram quando foram impostas condições físicas adicionais às soluções matemáticas.

A função $\Phi(\varphi)$ mostra a necessidade de utilizarmos números inteiros na solução matemática contínua, uma vez que a variável φ descreve a

rotação do elétron em torno de um eixo. Se considerarmos a rotação do elétron em torno do eixo x , é natural esperarmos que ao completar 360° a função $\Phi(\varphi)$ apresente o mesmo valor do início da rotação, isto é,

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad (3.8)$$

A solução encontrada para a função Φ não normalizada, usando a equação de Schrödinger, é:

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (3.9)$$

onde m é uma constante.

A condição 3.8 pode ser então escrita da seguinte forma:

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} \quad (3.10)$$

Aplicando a relação de Euler, $e^{im\varphi} = \cos(m\varphi) + i\sin(m\varphi)$, nos dois lados da equação 3.10, obtém-se:

$$\cos(m\varphi) + i\sin(m\varphi) = \cos[m(\varphi + 2\pi)] + i\sin[m(\varphi + 2\pi)] \quad (3.11)$$

Igualando as partes reais,

$$\cos(m\varphi) = \cos[m(\varphi + 2\pi)] \quad (3.12)$$

Aplicando a fórmula do ângulo duplo para o termo da direita,

$$\cos(m\varphi) = \cos(m\varphi)\cos(2m\pi) + \sin(m\varphi)\sin(2m\pi) \quad (3.13)$$

A igualdade apresentada na equação 3.13 será satisfeita somente para valores inteiros de m , ou seja, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Os outros números quânticos inteiros podem ser obtidos a partir das equações diferenciais correspondentes, mas de forma bem mais trabalhosa.

Deve ser observado que para o caso dos átomos hidrogenóides e sem campo magnético, a energia depende apenas do número quântico principal, n , que pode ser $n = 1, 2, 3, \dots$

O número quântico angular é dado por: $l = n - 1, n - 2, \dots, 0$ e o número quântico magnético, por $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Desse modo, as funções atômicas podem ser expressas da seguinte forma:

$$\begin{array}{cccc} \psi_{100} & & & \\ \psi_{200} & \psi_{211} & \psi_{210} & \psi_{21(-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \end{array}$$

ou, pela notação mais comum,

$$\begin{array}{cccc} 1s & & & \\ 2s & 2p_1 & 2p_0 & 2p_{-1} \\ \dots & \dots & \dots & \end{array}$$

A função $\Phi_m(\varphi)$ é muito mais simples do que as outras componentes da solução $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$. Desse modo, continuaremos usando esta função para ilustrar propriedades importantes das soluções da equação de Schrödinger.

Assim, a forma normalizada da função Φ é dada por:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (3.14)$$

De modo que

$$\langle \Psi_m | \Psi_m \rangle = \langle m | m \rangle = 1 \quad (3.15)$$

Uma propriedade da maior importância e que é comum a toda solução de uma equação de Schrödinger é a **ortogonalidade das funções**, isto é, $\langle m | m' \rangle = 0$ quando $m \neq m'$.

Assim,

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^*(\varphi) \Psi_{m'}(\varphi) d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int e^{i\varphi(m'-m)} d\varphi = \\ &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \int \cos[(m' - m)\varphi] d\varphi + i \int \sin[(m' - m)\varphi] d\varphi \right\} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Como mencionado anteriormente, se $m' = m$, a expressão acima será igual a 1. No entanto, se $m' - m = k \neq 0$, teremos:

$$\frac{1}{2\pi} \left[\int \cos(k\varphi) d\varphi + i \int \sin(k\varphi) d\varphi \right] \quad (3.17)$$

Integrando, verificamos que as duas integrais geram o valor zero. Em resumo:

$$\langle m | m' \rangle = \delta mm' \quad (3.18)$$

onde $\delta mm'$ é denominado **delta de Kronecker** e possui as seguintes propriedades:

$$\delta mm' = \begin{cases} 0, & \text{se } m \neq m' \\ 1, & \text{se } m = m' \end{cases} \quad (3.19)$$

Quando o conjunto de funções $f_k(x)$, $k = 1, 2, \dots$ e definidas em (a, b) , satisfaz a condição $\int_a^b f_k^*(x) f_{k'}(x) dx = \delta_{kk'}$, dizemos que é **ortonormal**. Estes conceitos são importantes porque as soluções das equações de Schrödinger são, ao mesmo tempo, normalizadas e ortogonais. Existe apenas uma exceção, quando há soluções degeneradas, ou seja:

$$\begin{cases} Of = rf \\ Og = rg \end{cases} \quad \text{com } \langle f|g \rangle = a \neq 0 \quad (3.20)$$

Mas sempre se pode construir uma combinação linear $g' = g - af$, de modo que $\langle g'|f \rangle = 0$.

Em vez de utilizar as funções $2p_{+1}$, $2p_0$ e $2p_{-1}$, as seguintes transformações lineares são geralmente preferidas:

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{+1} + 2p_{-1}) \quad (3.21)$$

$$2p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(2p_{+1} - 2p_{-1}) \quad (3.22)$$

$$2p_z = 2p_0 \quad (3.23)$$

Estas funções têm a vantagem de serem reais e de apontarem na direção das coordenadas cartesianas. Transformações semelhantes são realizadas com as outras funções, p , d , f , etc.

As formas explícitas das primeiras funções do átomo de H (em unidades atômicas) são:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} \quad (3.24)$$

$$2s = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2} \quad (3.25)$$

$$2p_x = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}re^{-r/2}\sin\theta\cos\varphi \quad (3.26)$$

$$2p_y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}re^{-r/2}\sin\theta\sin\varphi \quad (3.27)$$

$$2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}re^{-r/2}\cos\theta \quad (3.28)$$

As funções $1s$ e $2s$ são representadas pelas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

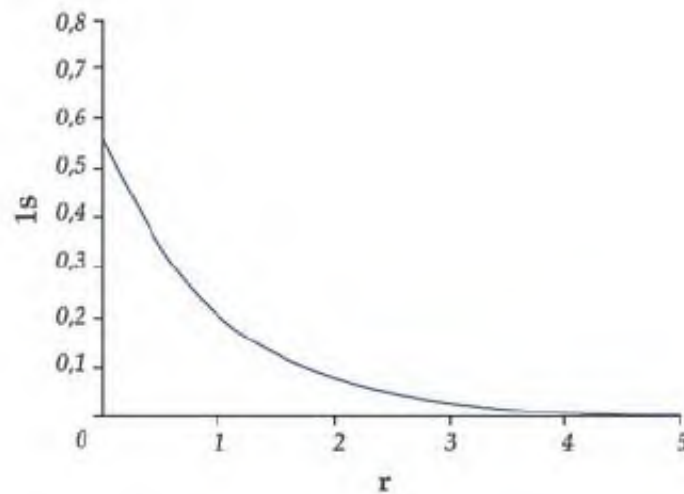


Figura 3.3: Representação da função $1s$ do átomo de hidrogênio, em unidades atômicas.

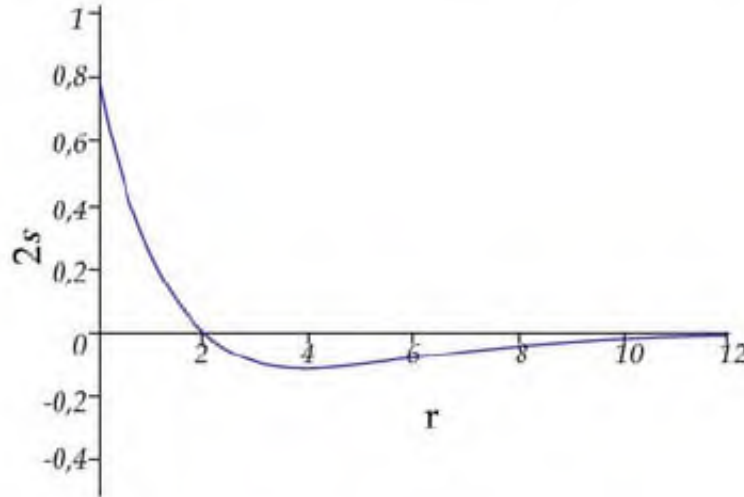


Figura 3.4: Representação da função $2s$ do átomo de hidrogênio, em unidades atômicas.

Uma forma de visualizar essas funções é utilizando a função de distribuição radial, $D_{nl}(r)$, integrando-a sobre os ângulos, com a finalidade de obter a distância entre determinado elétron e o núcleo, independentemente do ângulo:

$$D_{nl}(r) = R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2 \int Y_{lm}(\theta, \varphi)Y_{lm}(\theta, \varphi)\sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (3.29)$$

Sendo os harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ ortonormais, a função de distribuição se torna:

$$D_{nl} = R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2 \quad (3.30)$$

Calculando a função de distribuição radial, $D_{10}(r)$ para a função $1s$, observa-se que ela é igual a zero para $r = 0$ e tem um máximo em $r = 1$ u.a., decrescendo exponencialmente depois. Levando em conta que

utilizamos unidades atômicas, o máximo desta função corresponde a a_0 , ou seja, o raio de Bohr, Figura 3.5.

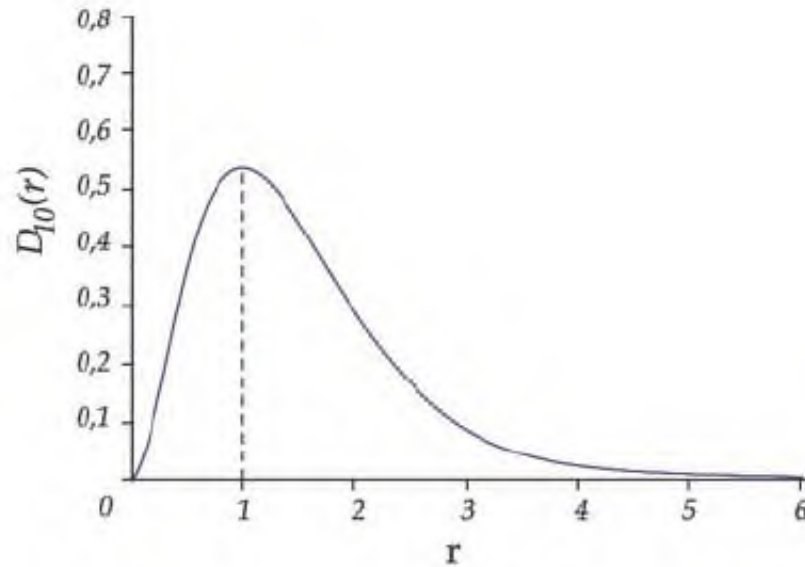


Figura 3.5: Gráfico da distribuição radial da função $1s$, $D_{10}(r)$.

É interessante calcular o valor médio da função Ψ_{100} para observar o seu comportamento e visualizar a diferença entre o valor máximo e o valor médio, conforme a equação abaixo:

$$\langle r \rangle = \langle 1s | r | 1s \rangle = \langle \Psi_{100} | r | \Psi_{100} \rangle = \frac{3}{2} \quad (3.31)$$

3.2 Experimento de Stern e Gerlach

Em 1925, Stern e Gerlach fizeram um feixe de átomos de prata atravessar um campo magnético (o átomo de prata possui apenas um elétron desemparelhado no orbital s , portanto é um modelo do átomo de hidrogênio).¹²⁻¹⁴ Na saída do campo foram detectados dois feixes,

o que levou à idéia de que o elétron possuía mais uma propriedade não descrita pelos Postulados. Em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit^{15,16} formularam a hipótese do spin, cuja idéia baseava-se no movimento intrínseco do elétron, que poderia girar para a esquerda ou para a direita com apenas dois valores de momento angular: $+1/2$ ou $-1/2$ (em unidades atômicas); com isso, geraria um campo magnético interno de sentido oposto ao campo magnético aplicado.

Denominamos como S_z o operador de momento angular de spin em torno do eixo z (forma explícita não definida). Denominamos as duas funções de spin possíveis como α e β ; então, em unidades atômicas teremos duas equações de autovalores:

$$S_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad (3.32)$$

$$S_z \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad (3.33)$$

Pauli criou a representação matricial dos operadores e das funções de spin:

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, S_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \text{ e } S_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ e } \beta = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

Assim ficou mais fácil verificar, por exemplo,

$$S_z \alpha = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \alpha \quad (3.36)$$

3.3 Regras de Seleção

No início deste capítulo foi discutido o fenômeno de absorção de radiação eletromagnética e assinalamos três condições necessárias para que aconteça absorção, sendo a terceira referente à probabilidade de que a transição seja diferente de zero.

Para o caso do átomo de hidrogênio, de acordo com suas funções, as transições permitidas são estimadas considerando-se as seguintes condições, ou seja, Regras de Seleção:

- i) A transição entre quaisquer dois números quânticos n é permitida;
- ii) Apenas são permitidas transições entre números quânticos l com diferença de uma unidade, ou seja, $\Delta l = \pm 1$;
- iii) Para o número quântico magnético, temos $\Delta m = 0, \pm 1$;
- iv) Para o número quântico magnético de spin, ou simplesmente número quântico de spin (m_s), temos $\Delta m_s = 0$.

Exercícios

1. Qual o número atômico do átomo hidrogenóide cujo comprimento de onda responsável pela transição entre os orbitais $1s \rightarrow 2p$ é de $30,4 \text{ nm}$?

Resolução:

A partir do comprimento de onda dado, primeiramente deve-se encontrar a energia de transição com a equação $E = -Z^2/2n^2$. Como se trata de um átomo hidrogenóide $Z = 1$, temos:

$$\Delta E = 40,70 \text{ eV} \cong 1,50 \text{ u.a.}$$

A energia do estado fundamental e de $n = 2$ ($2p$) pode ser encontrada fazendo:

$$E_1^o = \frac{z}{2 \cdot 1^2} = \frac{-z^2}{2}$$

$$E_2^* = \frac{z}{2 \cdot 2^2} = \frac{-z^2}{8}$$

Assim, o número atômico deste átomo é:

$$\Delta E = \frac{-z^2}{8} + \frac{-z^2}{2} \Leftrightarrow 1,50 = \frac{-3z^2}{8} \therefore \boxed{z = 2}$$

2. A energia de um átomo hidrogenóide é dada por $E_n \equiv -\frac{Z^2}{2n^2}$, $n = 1, 2, \dots$, sendo Z o número atômico. Construa o gráfico de E_1 como função de Z .
3. Um campo magnético é aplicado sobre um átomo de hidrogênio no estado fundamental $1s$ (com spin α ou β). Quais serão as transições permitidas e as proibidas, considerando as regras de seleção $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ e $\Delta m_s = 0$?
4. Calcule o valor médio de r para a função radial $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$.
5. Calcular o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron no átomo de hidrogênio retorna do estado $n = 2$ para o estado fundamental, sabendo que a $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ e $E_2 = -3,4 \text{ eV}$.

Capítulo 4

Sistemas Polieletrônicos: Átomos e Moléculas

Em geral, os textos de Química Quântica apresentam capítulos independentes para átomos e moléculas. Neste livro, tentaremos uma abordagem diferente: tratar de forma conjunta o que é comum aos dois tipos de sistemas e, a seguir, discutir a parte intrínseca concernente a cada um destes sistemas. Assim, iremos enfatizar as semelhanças, sendo a principal o tratamento matemático que separa a parte monoelétrica (H_0) dos termos de interação instantânea entre os elétrons (H_1), sendo o hamiltoniano total H dado por:

$$H = H_0 + H_1 \quad (4.1)$$

e, no caso atômico,

$$H_0 = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i -\frac{Z}{r_i} \quad (4.2)$$

O primeiro termo da equação 4.2 expressa a energia cinética dos N elétrons e o segundo é o potencial coulombiano de atração entre o núcleo da carga Z e os elétrons.

O termo H_1 é expresso pela seguinte equação:

$$H_1 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

que é o termo repulsivo entre os elétrons de igual carga. Com a notação $i < j$, evita-se contar duas vezes a mesma interação ou termos de auto-interação.

Podemos reescrever a equação 4.2 da seguinte maneira:

$$H_0 = \sum_i h(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \quad (4.4)$$

Então teremos um conjunto de soluções monoelétrônicas $\{\psi_j(i)\}$ com:

$$h(i)\psi_j(i) = \varepsilon_j\psi_j(i) \quad (4.5)$$

Na equação 4.5, ε_j é a energia associada ao orbital ψ_j . As funções ψ_j podem ser funções hidrogenóides, mas, em geral, são funções mais compactas, como STO's ou GTO's. Essas funções estão definidas no Capítulo 5. As funções ψ_j são denominadas orbitais atômicos.

4.1 Separação e Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)

Segundo Born e Oppenheimer, os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser separados com o intuito de simplificar a equação de Schrödinger para o estudo de moléculas. Visto que as ordens da magnitude de suas cargas são as mesmas e, além disso, a massa do elétron é ínfima em relação à do núcleo (por um fator de aproximadamente 1800), portanto, a velocidade do elétron é muito maior que a do núcleo. Com isso, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, esta aproximação considera o núcleo fixo para obter a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico de uma molécula. Assim, a equação de Schrödinger para movimento nuclear pode ser obtida a partir da energia total do sistema, levando em consideração a influência eletrônica.¹⁷

O parágrafo anterior descreve como Born e Oppenheimer¹⁷ propuseram a separação entre os movimentos eletrônico e nuclear. No entanto, em 1977, Essén¹⁸ mostrou que o sucesso da separação era devido à fraca correlação entre os movimentos nuclear e eletrônico. Por outro lado, Hunter *et al.*¹⁹⁻²¹ fizeram explicitamente a mesma separação de Born e Oppenheimer entre partículas de massas iguais. O fato de a aproximação das partículas independentes (ver a seguir, nesta mesma Seção) ser útil tanto para átomos como para moléculas é mais um argumento para validar a separação entre partículas de massas iguais.

A função de onda total é uma função de coordenadas eletrônicas, x ,

e nucleares X , $\Psi \equiv \Psi(x, X)$. Na primeira parte da separação, escreve-se a função como um produto:

$$\Psi(x, X) = \psi(x, X)f(X) \quad (4.6)$$

Nesta equação, f é função apenas das coordenadas nucleares e a função eletrônica, ψ , depende parametricamente dessas coordenadas.

O hamiltoniano molecular correspondente a H_0 (equação 4.2) é dado por:

$$H^M = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_a -\frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (4.7)$$

O primeiro termo da equação 4.7 expressa a energia cinética dos núcleos, que denominamos T_N , sendo M_a a massa do núcleo a . O segundo termo é a energia cinética dos elétrons, o terceiro termo representa a interação coulombiana atrativa entre os N elétrons e os N' núcleos, o quarto é a repulsão entre os elétrons e o quinto termo expressa a repulsão entre os núcleos.

A segunda etapa da separação consiste em dividir a equação 4.7 em duas partes, T_N e o resto. Portanto, temos:

$$H^M = T_N + H^E \quad (4.8)$$

sendo importante notar que $T_N = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2$. Costuma-se resolver o problema para uma ou várias posições fixas dos núcleos.

Com a função 4.6 e a equação 4.8 obtém-se, para o hamiltoniano,

$$H^M \Psi = E \Psi \quad (4.9)$$

$$(T_N + H^E) \psi f = E \psi f \quad (4.10)$$

$$T_N \psi f + H^E \psi f = E \psi f \quad (4.11)$$

Verifica-se que:

$$H^E \psi f = f H^E \psi \quad (4.12)$$

visto que H^E não contém operadores diferenciais sobre as coordenadas nucleares.

Por outro lado,

$$T_N \psi f = \psi T_N f \quad (4.13)$$

Esta é, de fato, a **aproximação de Born-Oppenheimer**, porque ψ contém coordenadas nucleares, uma vez que a variação das posições nucleares é muito menor que a dos elétrons e, com a equação 4.13, considera-se os núcleos fixos.*

Dividindo os dois lados da equação 4.11 por (ψf) temos:

$$\frac{H^E \psi}{\psi} + \frac{T_N f}{f} = E = E^E + E^N \quad (4.14)$$

* Vale ressaltar que não nos baseamos na diferença de massas entre os núcleos e os elétrons.

Com

$$H^E \psi = E^E \psi \quad (4.15)$$

obtém-se:

$$T_N f = E^N f \quad (4.16)$$

A equação eletrônica 4.15 é o foco principal de nosso estudo e fornece os espectros de absorção eletrônicos, ou seja, UV e visível. E como a equação 4.16 descreve os movimentos dos núcleos, gera os espectros de IV, Raman e de microondas.

É importante notar que, devido à relação

$$E = E^E + E^N \quad (4.17)$$

as equações 4.15 e 4.16 serão sempre interdependentes.

Antes de discutir a equação 4.15, descreveremos brevemente os resultados da solução da equação 4.16. Ela pode ser separada em duas equações, uma correspondente à parte vibracional e a outra à parte rotacional.

A equação vibracional para moléculas reais é de difícil solução, mas significativos progressos têm sido atingidos no sentido de descrever resultados experimentais através de métodos teóricos. Há programas computacionais capazes de calcular espectros de infravermelho, Raman e outros, e fornecer resultados bastante similares aos obtidos experimentalmente (ver, por exemplo, Gaussian²²). Aqui mostraremos apenas a forma das soluções para um oscilador harmônico:

$$E_m^{vib} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ para } m = 0, 1, 2, \dots \quad (4.18)$$

onde k é a constante de força de ligação e μ é a massa reduzida. Para uma molécula diatômica com núcleos A e B , a massa reduzida é dada por:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)} \quad (4.19)$$

Deve ser observado que quando $m = 0$, a energia de vibração não é zero. Esta energia é denominada energia de vibração do ponto zero e é uma contribuição que deve ser considerada no cálculo da energia de uma molécula no estado fundamental, ou seja, quando a molécula encontra-se em seu estado de menor energia.

Quanto à rotação, este movimento é responsável por gerar o espectro na região de microondas. Para o caso de um rotor rígido (novamente podemos supor uma molécula diatômica com distância fixa entre os núcleos), para descrever os níveis de energia permitidos temos:

$$E_J^{rot} = \frac{J(J+1)\hbar}{2I} \quad (4.20)$$

O momento de inércia, I , é dado por:

$$I = \mu R^2 \quad (4.21)$$

sendo R a distância entre os núcleos.

Voltando à equação 4.15, levando em conta todas as considerações feitas anteriormente, podemos escrever:

$$H_o = \sum h(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a -\frac{Z_a}{r_{ia}} \right] \quad (4.22)$$

Como pode ser observado, a equação 4.22 tem a mesma forma que a equação 4.4 para átomos. No entanto, por ser tratar de moléculas, suas soluções ψ_j são denominadas orbitais moleculares (OM). Na prática, o termo referente à repulsão nuclear é retirado dos cálculos para que apenas a parte eletrônica seja tratada. Após este procedimento, o termo de repulsão nuclear é adicionado para o cálculo da energia total e as propriedades do sistema em análise.

Desta maneira, usando a aproximação de Born-Oppenheimer, unificamos o tratamento da estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

A solução da equação 4.22 (ou da equação 4.4) nos fornece, nos dois casos, uma série de níveis de energia, ε_j (alguns destes níveis podem ser degenerados). Estes níveis podem ser ordenados em valores crescentes de energia.

A energia eletrônica pode ser calculada para várias posições das coordenadas nucleares. Isto é de interesse para a obtenção da geometria de menor energia de uma molécula. Se a molécula é relativamente grande, este pode ser um desafio computacional, com risco de encontrar mínimos locais. No caso de moléculas grandes e flexíveis como algumas proteínas, as diferentes geometrias encontram-se energeticamente muito próximas.

A Figura 4.1 ilustra a variação da energia eletrônica para diferentes posições das coordenadas nucleares para uma molécula diatômica.

Nesta figura, R_e é denominada distância internuclear de equilíbrio.

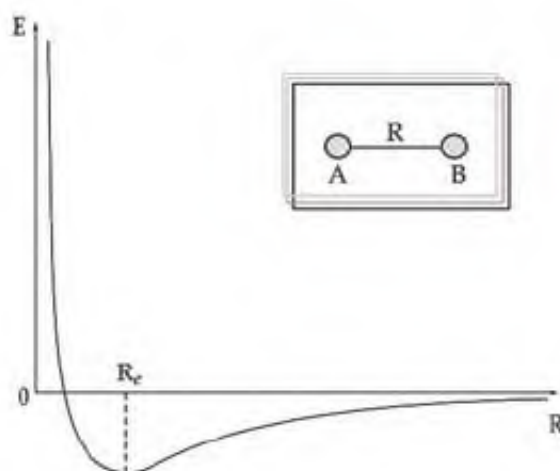


Figura 4.1: Energia eletrônica em função da distância internuclear, R , para a molécula diatômica AB .

4.2 Princípio da Exclusão de Pauli

Este princípio é válido para elétrons, pois são partículas que apresentam spin fracionário, também conhecidas como **férmions**. Seu enunciado pode ser citado da seguinte maneira:

“Em um mesmo sistema, não podem existir duas partículas com todos os números quânticos iguais.”

Uma função ψ_j é caracterizada pelos números quânticos n , l e m ; contudo, restam ainda os dois valores possíveis para m_s . Deste modo, o preenchimento dos orbitais será como na Figura 4.2, que mostra o caso de um átomo com número par de elétrons ou o de uma molécula neutra, que é o caso da grande maioria das moléculas.

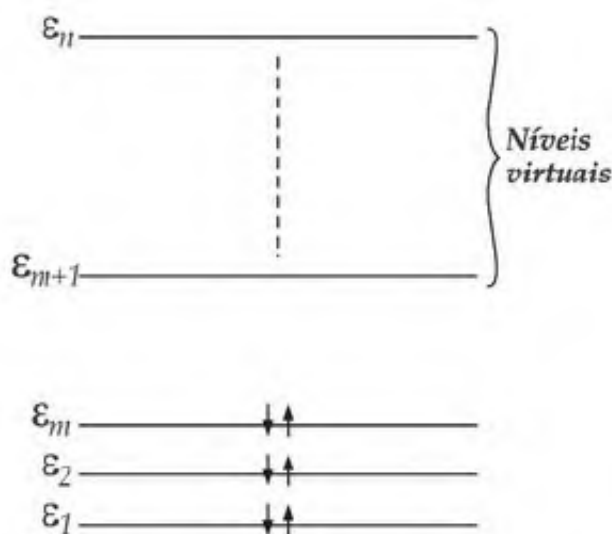


Figura 4.2: Diagrama representativo dos níveis de energia de um átomo ou de uma molécula neutra.

4.3 Aproximação das Partículas Independentes (API)

Tanto a equação 4.4 para átomos como a 4.22 para moléculas representam a aproximação das partículas independentes, na qual o termo de interação entre os elétrons H_1 é omitido, podendo ser incluído posteriormente em tratamentos mais refinados. A API, neste estágio, considera que os elétrons apenas sofrem a influência da carga dos núcleos, mas não a presença dos outros elétrons. Quando a API é levada à sua forma mais elaborada, que denominamos **limite Hartree-Fock** (ver Seção 4.6),²³⁻²⁷ obtemos aproximadamente 98% da energia de um átomo ou molécula. No método de Hartree-Fock, os elétrons “sentem” o valor

médio relativo à presença dos outros elétrons, mas o termo H_1 continua sendo desconsiderado.

Com a aproximação das partículas independentes, podemos ter uma idéia simplificada a respeito da energia do estado fundamental de um sistema utilizando a equação 4.23:

$$E_0^0 = \sum_i^m 2\varepsilon_i \quad (4.23)$$

na qual m indica o último orbital ocupado no estado fundamental.

A energia do primeiro estado excitado pode ser estimada como

$$E_1^0 = 2 \sum_i^{m-1} \varepsilon_i + \varepsilon_m + \varepsilon_{m+1} \quad (4.24)$$

de modo que a diferença de energia entre os dois estados é dada por:

$$\Delta E = E_1^0 - E_0^0 = \varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m \quad (4.25)$$

Essa energia assim calculada, às vezes chamada de *gap* de energia, fornece uma pobre aproximação da primeira banda de absorção, mas pode ser útil quando se compara um grupo de moléculas semelhantes.

Com o esquema mostrado na Figura 4.3, podemos estimar a energia do íon positivo de energia mais baixa, utilizando a seguinte equação:

$$E_0^+ = \sum_i^{m-1} 2\varepsilon_i + \varepsilon_m \quad (4.26)$$

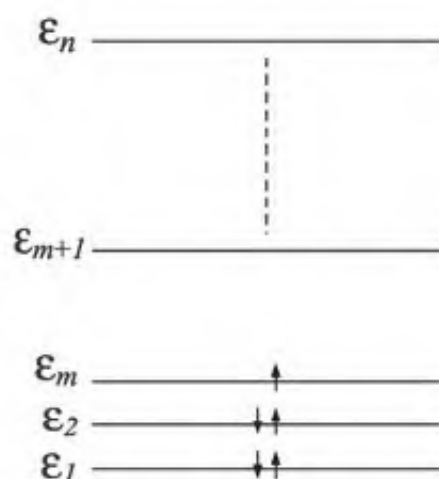


Figura 4.3: Representação dos níveis de energia de um íon positivo.

Então o valor do primeiro potencial de ionização, I_p , é dado por:

$$I_p = E_0^+ - E_0^0 = -\varepsilon_m \quad (4.27)$$

Quando o potencial de ionização é calculado desta forma, faz-se uma melhor aproximação para o potencial de ionização do que para o valor de ΔE , para a primeira banda de absorção.

De forma semelhante podem ser calculados outros estados excitados, outros cátions e também eletroafinidades.

4.4 Funções Determinantais de Slater

John C. Slater, em 1929,²⁸ escreveu a função que representa a distribuição de elétrons da Figura 4.4.

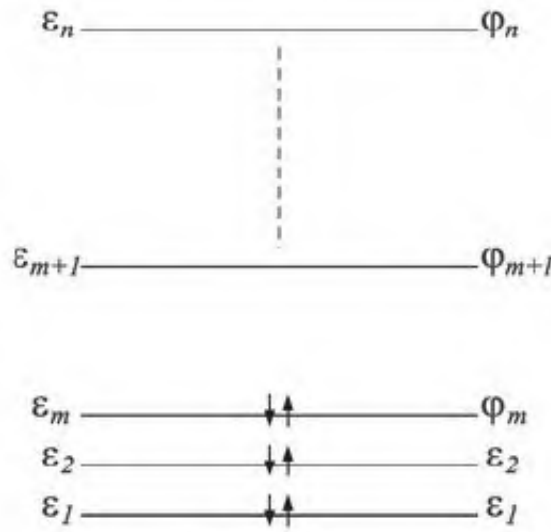


Figura 4.4: Níveis de energia para um átomo ou molécula com número par de elétrons.

A forma geral do determinante de Slater é dada por:

$$\Psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_1(n)\alpha(n) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \varphi_1(n)\beta(n) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_2(n)\alpha(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_m(1)\beta(1) & \varphi_m(2)\beta(2) & \dots & \varphi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (4.28)$$

Esta função reúne três propriedades importantes para um sistema composto de n elétrons, todas provenientes das propriedades dos determinantes. Se trocarmos os elétrons da primeira e da segunda coluna, obtemos:

$$\Psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_1(n)\alpha(n) \\ \varphi_1(2)\beta(2) & \varphi_1(1)\beta(1) & \dots & \varphi_1(n)\beta(n) \\ \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_2(n)\alpha(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_m(2)\beta(2) & \varphi_m(1)\beta(1) & \dots & \varphi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (4.29)$$

Este determinante é igual ao original, porém com sinal oposto, ou seja, verificamos que a função é anti-simétrica para a troca de duas partículas:

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad (4.30)$$

Se escrevermos duas fileiras iguais, por exemplo, a primeira e a segunda, o determinante será igual a zero, impondo assim algebricamente o Princípio da Exclusão de Pauli.

Como bem sabemos, os elétrons são partículas indistinguíveis; o determinante garante que todos possam ocupar todos os orbitais com a mesma probabilidade.

Certamente não é prático escrever sempre o determinante de forma explícita, como na equação 4.28. Uma forma mais compacta é o símbolo diagonal do determinante:

$$\Psi_0^0(1, 2, \dots, n) = |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\alpha(2) \dots \varphi_m(n)\beta(n)| \quad (4.31)$$

onde n é o número de elétrons e m , o de orbitais ocupados ($n = 2m$). Se considerarmos que a posição indica o número do elétron, podemos escrever, ainda:

$$\Psi_0^0(1, 2, \dots, n) = |\varphi_1\alpha\varphi_2\beta \dots \varphi_m\beta| = |\varphi_1\overline{\varphi_1} \dots \overline{\varphi_m}| \quad (4.32)$$

sabendo-se que $\varphi\alpha = \varphi$ e $\varphi\beta = \overline{\varphi}$.

4.5 Spin para Funções Multieletrônicas

Para a componente z do spin de vários elétrons, temos:

$$S_z = \sum_i^n S_z(i) \quad (4.33)$$

Nesta equação, $S_z(i)$ é o operador de spin para cada elétron. Há expressões semelhantes para S_x e S_y .

Para o quadrado do operador de spin, temos:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (4.34)$$

Vale ressaltar que o operador hamiltoniano que utilizamos até este capítulo não contém a parte referente ao spin; portanto, o leitor deve facilmente notar que os operadores de spin comutam com o mesmo:

$$[H, S_z] = [H, S^2] = 0 \quad (4.35)$$

Como consequência, os três operadores devem ter autofunções em comum.

Como calcular as ações de S_z e S^2 sobre um determinante D ? A ação de S_z é simples e todo determinante é autofunção deste operador. Sendo assim:

$$S_z D = M_s D \quad (4.36)$$

com

$$M_s = \sum_i^n m_s(i) \quad (4.37)$$

onde m_s é o autovalor para as funções α e β , como indicado nas equações 4.31 e 4.32. Assim, para a função determinantal Ψ_0^0 , $M_s = 0$.

Porém, a ação de S^2 sobre D é mais complexa e obedece à seguinte expressão:

$$S^2 D = \sum P_{\alpha \leftrightarrow \beta} D + \frac{1}{4} [(n_\alpha - n_\beta)^2 + 2n_\alpha + 2n_\beta] D \quad (4.38)$$

O primeiro termo da equação 4.38 permuta os spins das funções do determinante (sem violar o Princípio da Exclusão de Pauli), e n_α e n_β são os números das funções de spin α e β , respectivamente.

Se a função D não for autofunção de S^2 , é sempre possível encontrar uma combinação linear, F , que o seja:

$$F = \sum_k C_k D_k \quad (4.39)$$

Nessa expressão, os C_k são coeficientes de combinação linear, de forma que:

$$S^2 F = S(S+1)F \quad (4.40)$$

onde S é autovalor do spin total.

A aplicação de S^2 sobre o determinante do estado fundamental, Ψ_0^0 , é facilmente calculada fazendo

$$S^2\Psi_0^0 = 0 \Psi_0^0 \quad (4.41)$$

o que implica que $S = 0$.

A função 4.32 representa o estado fundamental da grande maioria das moléculas (as exceções são íons, radicais, bi-radicais). Assim, o primeiro estado excitado é obtido pela passagem de um elétron do orbital m (HOMO) para o orbital $m + 1$ (LUMO).^{*} Isso gera quatro funções, como representado na Figura 4.5, com os seus respectivos valores de M_s .

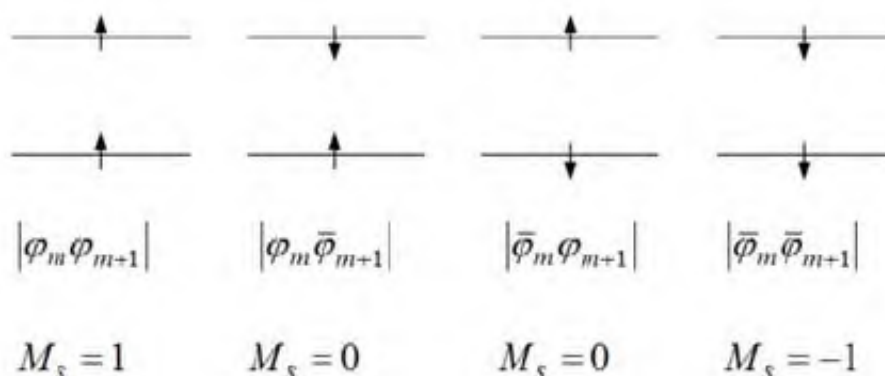


Figura 4.5: Representações para as possíveis conformações dos elétrons nos orbitais de fronteira de uma molécula no primeiro estado excitado.

Verificamos que o determinante $|\varphi_m \varphi_{m+1}|$ possui os autovalores $M_s = 1$ e $S = 1$ e que o determinante $|\bar{\varphi}_m \bar{\varphi}_{m+1}|$ tem os autovalores

^{*} O orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) é o último orbital molecular de fronteira ocupado e o orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é o primeiro orbital molecular de fronteira vazio.

$M_s = -1$ e $S = 1$, ou seja, os dois determinantes são autofunções de S_z e S^2 .

No entanto, $|\varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}|$ e $|\bar{\varphi}_m \varphi_{m+1}|$ são autofunções de S_z com $M_s = 0$ mas não são autofunções de S^2 .

Verifica-se facilmente que as funções (normalizadas)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}| + |\bar{\varphi}_m \varphi_{m+1}| \} \quad (4.42)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_m \bar{\varphi}_{m+1}| - |\bar{\varphi}_m \varphi_{m+1}| \} \quad (4.43)$$

são autofunções de S^2 , a primeira equação com valor de $S = 1$ e a segunda com $S = 0$.

A Tabela 4.1 mostra as autofunções de H_0 , S_z e S^2 para as funções obtidas para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado.

Tabela 4.1: Autofunções de S_z e S^2 para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado de um sistema a camadas fechadas.

Funções	M_s	S	$2S + 1$
${}^1\Psi_0 = \varphi_m \bar{\varphi}_m $	0	0	1
${}^3\Psi_1^{(1)} = \varphi_m \varphi_{m+1} $	1	1	3
${}^3\Psi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1} + \bar{\varphi}_m \varphi_{m+1} \}$	0	1	
${}^3\Psi_1^{(1)} = \bar{\varphi}_m \bar{\varphi}_{m+1} $	-1	1	
${}^3\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_m \bar{\varphi}_{m+1} - \bar{\varphi}_m \varphi_{m+1} \}$	0	0	1

A *multiplicidade* de cada função de spin de um determinado estado eletrônico é encontrada utilizando a expressão $2S + 1$, sendo S o valor do spin total. Calculando a multiplicidade é possível saber em quantas

linhas ou bandas esse estado se desdobraria se um campo magnético for aplicado. Assim, a configuração eletrônica para a primeira excitação $m \Rightarrow m + 1$ gera dois estados: um triplete ($2S + 1 = 3$) e um singlete ($2S + 1 = 1$). Mais adiante, verificaremos que as três componentes do triplete têm a mesma energia, a qual é diferente da energia do singlete no estado excitado.

A **regra de Hund** para o spin pode ser formulada como segue:

“Para estados gerados pela mesma configuração eletrônica, quanto maior a multiplicidade, menor será a energia.”

Então, já podemos antecipar que o triplete estará abaixo do singlete em uma escala de energia. As energias correspondentes às funções da Tabela 4.1 serão calculadas explicitamente neste capítulo, mas antes faremos um exercício muito instrutivo, separando a parte espacial da parte de spin das funções. Esta separação é obtida expandindo-se os determinantes e separando em um produto da parte espacial e da parte de spin. Este é um exercício de álgebra trivial e o resultado é mostrado a seguir:

$${}^1\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(1)\varphi_1(2) \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad (4.44)$$

$${}^3\Psi_1^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)\} \alpha(1)\alpha(2) \quad (4.45)$$

$${}^3\Psi_1^{(-1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)\} \beta(1)\beta(2) \quad (4.46)$$

$${}^3\Psi_1^{(0)} = \frac{1}{2} \{\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) + \beta(2)\alpha(2)]\} \quad (4.47)$$

$${}^1\Psi_1^{(0)} = \frac{1}{2} \{\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(2)]\} \quad (4.48)$$

Uma primeira observação: sabemos que as funções devem ser anti-

simétricas e que a anti-simetria é assegurada sempre por uma das funções, seja a de spin ou a espacial. Assim, por exemplo, para a função do estado fundamental, ${}^1\Psi_0$, a função espacial é simétrica para a permutação de duas coordenadas eletrônicas, enquanto que a função de spin é anti-simétrica.

Uma segunda conclusão que pode ser obtida, lembrando a relação de ortonormalidade entre as funções de spin, é que as duas funções singlete, ${}^1\Psi_0$ e ${}^1\Psi_1$, são ortogonais com as três funções do triplete, mas não são ortogonais entre elas.

Einstein deduziu²⁹ que a probabilidade de uma transição eletrônica, $P_{i \rightarrow f}$, entre dois estados, inicial, com função de onda ψ_i e final, com função ψ_f , é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição dipolar:

$$P_{i \rightarrow f} \propto |\langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle|^2 \quad (4.49)$$

O operador de momento dipolar de átomos e moléculas em u.a. pode ser escrito como:

$$\mu = \sum_k R_k \cdot q_k + \sum_i r_i \cdot q_i \quad (4.50)$$

com R_k sendo as coordenadas de posição nucleares, r_i são as coordenadas de posição de cada elétron, enquanto que q_k refere-se às cargas nucleares e q_i são as cargas dos elétrons; observe que em u.a. a carga do elétron é igual a -1. Como o operador μ não contém coordenadas de spin, podemos usar as formas 4.44 a 4.48 para integrar sobre o spin e verificar que

$$\langle {}^1\Psi_0 | \mu | {}^1\Psi_1 \rangle \neq 0 \quad (4.51)$$

$$\langle {}^1\Psi_0 | \mu | {}^3\Psi_1 \rangle = 0 \quad (4.52)$$

Se denominarmos como 1E_0 a energia do estado fundamental, como 1E_1 a do singlete excitado e 3E_1 a do triplete, podemos ilustrar os resultados anteriores para a *absorção* de radiação eletromagnética com o esquema da Figura 4.6.

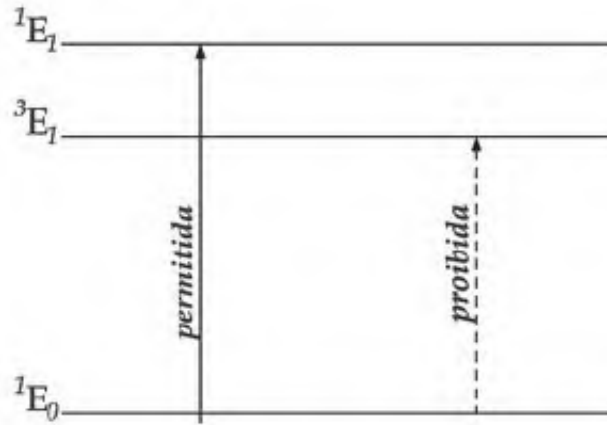


Figura 4.6: Representação esquemática das transições singlete-singlete permitida e singlete-triplete proibida (em primeira ordem).

É importante entender o termo "proibida", em primeira ordem, por isso o detalharemos. Discutimos anteriormente o hamiltoniano $H_0 + H_1$, mas há outros termos que podem ser incluídos, geralmente de valor muito menor, para melhorar a descrição de uma dada propriedade. O primeiro deles é o que representa a interação entre o momento angular orbital dos elétrons e o dipolo magnético associado ao spin. Este termo é geralmente denominado **interação spin-órbita**, H^{SO} . Nesse caso, estaríamos considerando o hamiltoniano $H_0 + H_1 + H^{SO}$. A inclusão deste

termo descreve o que é denominado como estrutura fina do espectro eletrônico. Para se ter uma idéia da ordem de grandeza do termo H^{SO} , basta dizer que ele contém a constante da velocidade da luz no denominador; não obstante, em átomos pesados, com muitos elétrons, H^{SO} pode ser maior do que H_1 . Quando o termo H^{SO} é incluído, as funções de estado não são mais autofunções de S^2 . Então, em geral, haverá uma transição $^1E_0 \rightarrow ^3E_1$ fraca que poderá ser observada ou não dependendo da sua localização com relação à absorção $^1E_0 \rightarrow ^1E_1$, mais forte, e da resolução do aparelho.

A distribuição dos átomos ou moléculas entre os diferentes estados energéticos possíveis obedece a lei de Boltzmann, ou seja, depende das diferenças dos valores das energias dos estados e da temperatura. Quando o fóton é absorvido e induz uma transição eletrônica, a amostra é afastada da distribuição de Boltzmann. Em um curtíssimo intervalo de tempo, a distribuição de Boltzmann deve ser recuperada. De fato, o processo é rápido para átomos, podendo variar de 10^{-10} a 10^{-15} segundos. Neste processo de retorno ao seu estado de origem e recuperação da distribuição imposta pela temperatura, o sistema emite o fóton absorvido e volta para o estado de origem.

No caso de moléculas, devemos levar em consideração ainda os níveis vibracionais e rotacionais. Então, cada nível eletrônico, por exemplo, 1E_0 , possui muitos níveis vibracionais, $\nu_{00}, \nu_{01}, \dots$ e o primeiro estado excitado tem os níveis vibracionais $\nu_{10}, \nu_{11}, \dots$. Cada nível vibracional tem, por sua vez, muitos níveis rotacionais. O resultado é que para o espectrofotômetro medir absorções eletrônicas, região do visível e do

ultravioleta (UV), não tem poder de resolução suficiente para distinguir os vários modos vibracionais que cada nível eletrônico possui. Como consequência, os espectros de moléculas e de radicais moleculares gasosos são **bandas**, enquanto o espectro de átomos, por não possuírem modos vibracionais e por estarem relativamente distantes uns dos outros (em fase gasosa), é de **linhas**. Alguns aparelhos sensíveis conseguem captar algumas transições vibracionais e, em particular, as transições **vibrônicas** nas quais a transição eletrônica e a vibracional estão acopladas e não podem ser separadas.

A Figura 4.7 mostra o diagrama esquemático do processo de **absorção** singlete-singlete e o da conseqüente emissão (chamada de **fluorescência**), assim como a emissão **fosforescente**.

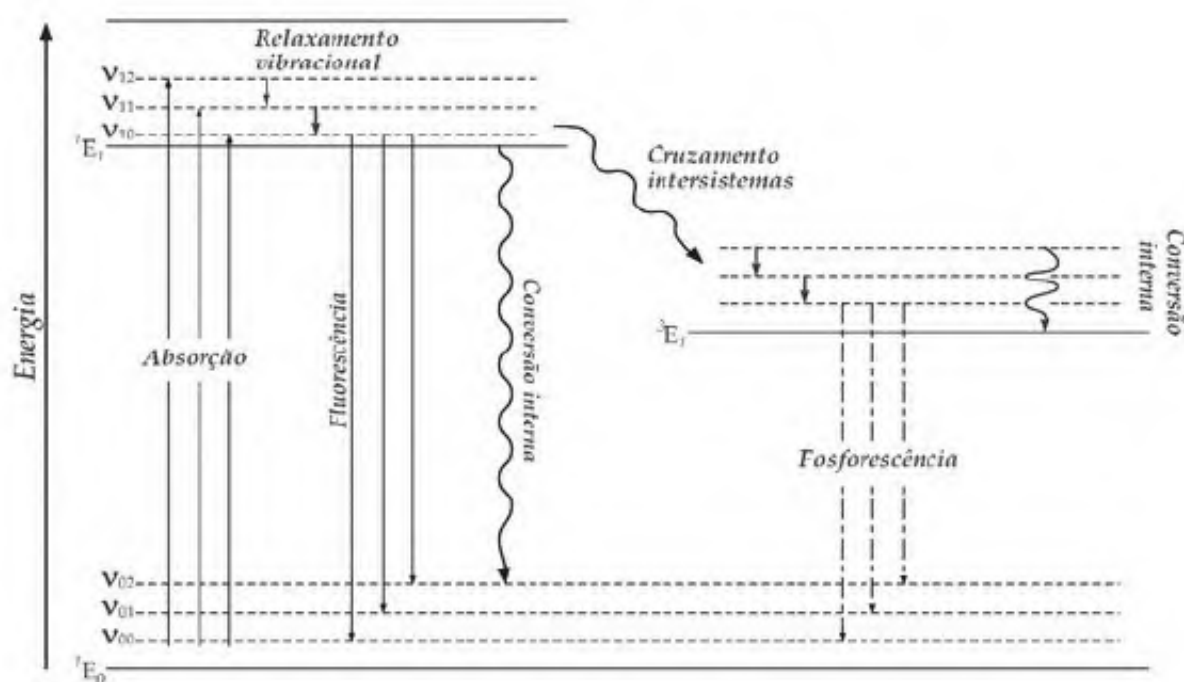


Figura 4.7: Processos de absorção, emissão fluorescente, fosforescente e não-radiativa em moléculas. Essa representação é baseada no diagrama de Jablonski.

A luz não é estritamente monocromática, ela “alimenta” vários níveis vibracionais do estado eletrônico excitado. Conforme representado na Figura 4.7, a molécula no estado excitado perde energia por colisão e se acomoda no nível vibracional ν_{10} , de onde emite radiação. A probabilidade de ocorrer esta transição aumenta se os níveis vibracionais dos dois estados forem isoenergéticos. Esse processo é conhecido como *cruzamento entre sistemas* ou *intersistemas*, sendo que os estados envolvidos possuem multiplicidades de spin diferentes. Pode ocorrer ainda o processo chamado de *conversão interna*, que também é um processo não-radiativo, sendo que os estados envolvidos na transição possuem a mesma multiplicidade de spin. Portanto, a energia da luz emitida é menor que a da luz absorvida, conforme pode ser observado na representação esquemática da Figura 4.8.

No entanto, a interação spin-órbita permite que o estado excitado singlete passe para o estado triplete e emita luz neste estado. Esse processo é denominado **fosforescência** e, por ser proibida por spin, é relativamente mais demorada, podendo levar até 1 segundo para aparecer. A emissão fosforescente tem energia ainda menor que a fluorescente, como pode ser observado na Figura 4.8.

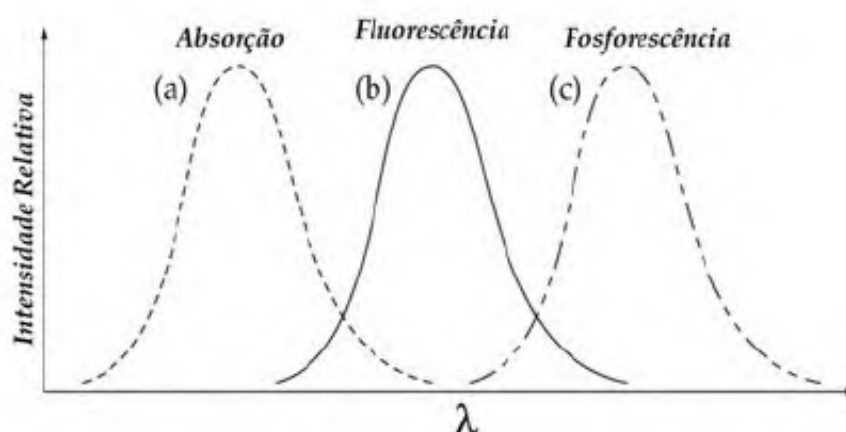


Figura 4.8: Espectros esquemáticos de bandas: (a) absorção eletrônica, (b) emissão fluorescente e (c) emissão fosforescente.

Nem toda molécula pode emitir luz. Dependendo da molécula e da quantidade de energia absorvida, ela também pode perder energia absorvida parcial ou totalmente, por meio de colisões (emissão não-radiativa). Todos estes processos têm sua própria cinética e a competição entre eles determina os fenômenos a serem observados.

A Figura 4.9 mostra os espectros experimentais de excitação, fluorescência e fosforescência do fenantreno.*

* Agradecemos os espectros experimentais cedidos pelo Prof. Dr. Marcelo H. Gehlen, do Grupo de Fluorescência Molecular, e pelo Dr. Mauro R. Fernandes, técnico responsável pela Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), ambos do IQSC/USP.

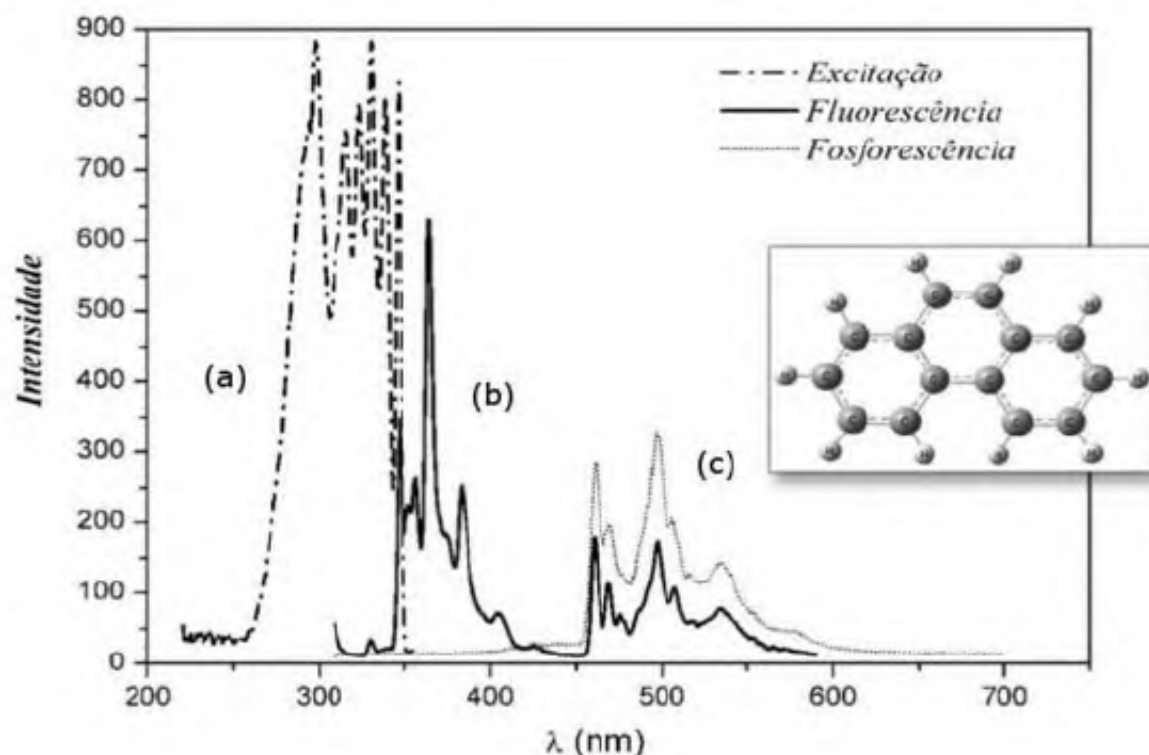


Figura 4.9: Espectros do fenantreno em etanol: (a) espectro de excitação, (b) espectro de fluorescência e (c) espectro de fosforescência.

4.6 Método de Hartree-Fock

API é uma denominação geral e de fato pode ser implementada de diferentes formas, mais ou menos elaboradas. Uma primeira alternativa é a escolha de bases flexíveis e de maior tamanho (ver Seção 7.3). Mas a melhora da base pelo aumento do número de funções tem limites. Alguns textos afirmam que quanto maior a base, melhor a solução, porém devemos salientar que isso é um equívoco. Quando as bases são extensas, apresentam problemas de dependência linear e proporcionam resultados espúrios.

Outra alternativa para melhorar a API consiste em fazermos com que a função monoelétrica incorpore da melhor forma a noção da presença dos outros elétrons, sem deixar de ser estritamente monoelétrica.

Em 1930, Slater propôs mudar a carga nuclear Z por uma carga efetiva $Z^* = Z - s$, onde s é a *constante de blindagem* produzida pelos outros elétrons.³⁰ Ou seja, o elétron descrito pela função sentiria a carga do núcleo diminuída pelos outros elétrons no átomo ou íon. Slater formulou regras para o cálculo de s para a maioria dos átomos da Tabela Periódica. Além disso, estimou também o tamanho de átomos e íons, as suscetibilidades magnéticas e os níveis de energia.

A procura por bases atômicas cada vez mais eficientes e compactas continua sendo um tema importante de pesquisa (ver Apêndice A).

Em 1930, Hartree^{23,27,31} derivou equações para funções monoelétricas levando em conta o potencial médio produzido por todos os outros elétrons. Parecia ser essa a forma funcional mais elaborada possível para essas funções. No entanto, um ano mais tarde o físico russo Vladimir Aleksandrovitch Fock³² incorporou o conceito de spin nas equações de Hartree, consolidando assim as equações de Hartree-Fock. O leitor interessado em aprofundar-se neste tema pode estudar o livro de Szabo e Ostlund, indicado no Apêndice A.

Outro conceito importante é o de limite Hartree-Fock, que é a menor energia que um átomo ou molécula podem assumir e que pode ser obtida pelo método de Hartree-Fock. Uma definição operacional é a seguinte: quando qualquer aumento do tamanho da base ou da qualidade das funções não produz uma diminuição da energia, o limite teria sido

atingido. Para energias ainda menores é preciso abandonar a API e recorrer a alguns dos métodos descritos no Capítulo 6.

4.7 Correção da Perturbação de Primeira Ordem para Energia

Um tratamento importante que será mostrado a seguir consiste em usarmos as equações com a parte espacial separada dos termos de spin para calcular as energias 1E_0 , 1E_1 e 3E_1 (verifica-se que as três componentes do tripleto têm a mesma energia). O hamiltoniano que iremos usar é $H_0 + H_1$, ou seja, calcularemos a energia média gerada por $\langle H_0 + H_1 \rangle$. Essa correção inclui a interação repulsiva entre os elétrons e é denominada **perturbação de primeira ordem**. No exemplo que estamos considerando temos dois elétrons, mas a generalização para N elétrons implica apenas em maior trabalho algébrico. Na prática, as expressões para a energia encontram-se pré-programadas nas rotinas utilizadas e nossa discussão tem apenas motivação didática.

Neste caso, teremos:

$$H_0 = h(1) + h(2) \quad (4.53)$$

$$H_1 = \frac{1}{r_{12}} \quad (4.54)$$

No caso de H_0 , todas as integrais poderão ser reduzidas para descrever apenas um elétron e encontraremos os valores ϵ_1 e ϵ_2 , as energias monoelétrônicas dos dois níveis.

Para H_1 , aparecerão as integrais bieletrônicas

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \quad (4.55)$$

e

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle \quad (4.56)$$

A primeira integral (equação 4.55) recebe o nome de *integral de Coulomb*, possível analogia com a interação entre duas densidades de carga separadas por uma dada distância r :

$$J_{ij} = \iint |\varphi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.57)$$

Já a segunda integral (equação 4.56) não tem analogia clássica e é denominada *integral de troca*, sendo gerada pela anti-simetria das funções polieletrônicas.

Os resultados para as energias são mostrados a seguir:

$${}^1E_0 = 2\varepsilon_1 + J_{11} \quad (4.58)$$

$${}^1E_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} + K_{12} \quad (4.59)$$

$${}^3E_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} - K_{12} \quad (4.60)$$

Estas energias são as primeiras e muito importantes correções para as API, mas, como veremos mais tarde, para calcular o valor completo da energia é necessário muito mais trabalho matemático.

Podemos verificar também que

$${}^1E_1 - {}^3E_1 = 2K_{12} > 0 \quad (4.61)$$

sendo que o valor da integral K é positivo. Este resultado está de acordo com a regra de Hund, que prediz que o estado de maior multiplicidade da mesma configuração eletrônica tem energia menor.

Exercícios

1. A configuração eletrônica do átomo do berílio é $1s^2 2s^2$. Sabendo que as energias calculadas para os orbitais são $\varepsilon_{1s} = -4,73 \text{ eV}$ e $\varepsilon_{2s} = -0,31 \text{ eV}$, qual é o valor do primeiro potencial de ionização do berílio?

Resolução:

Segundo a API, o Be apresenta a seguinte energia no estado fundamental:

$$E_0 = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s}$$

Ao ionizar, este átomo perde um elétron da camada de valência e a sua energia, segundo a API, torna-se:

$$E^+ = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s}$$

Portanto, o potencial de ionização (I_p) é dado por:

$$I_p = E^+ - E_0 = -\varepsilon_{2s} = 0,31 \text{ eV}$$

2. Explique por que o espectro eletrônico de moléculas é formado por bandas e o de átomos, por linhas.
3. Discuta a diferença entre os espectros eletrônicos de absorção, emissão fluorescente e emissão fosforescente em moléculas.

4. A Figura 4.10 representa um estado monoexcitado do átomo de He.

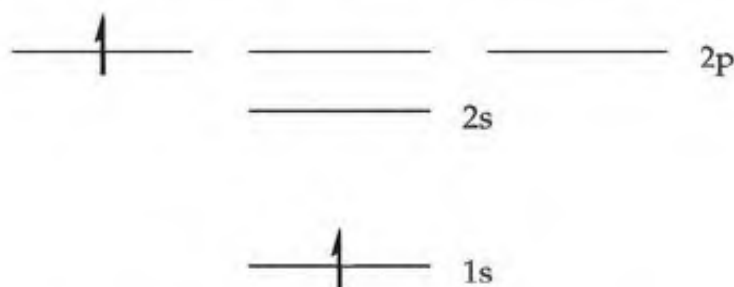


Figura 4.10: Diagrama representativo da configuração eletrônica do estado monoexcitado do átomo de He.

- (a) Calcule a diferença de energia entre o estado representado pela configuração eletrônica da Figura 4.10 e o estado fundamental, em função dos autovalores de energia monoelétrônicos ε .
 - (b) Qual o valor do primeiro potencial de ionização do átomo de He?
5. As energias calculadas para os níveis energéticos do átomo de Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) são $\varepsilon_{1s} = -40,47 \text{ eV}$, $\varepsilon_{2s} = -2,79 \text{ eV}$, $\varepsilon_{2p} = 1,51 \text{ eV}$ e $\varepsilon_{3s} = -0,18 \text{ eV}$. Utilizando a aproximação das partículas independentes (API), calcule o valor do primeiro potencial de ionização e a energia da transição $2p \rightarrow 3s$.

Capítulo 5

Método Variacional e Orbitais Moleculares

Em 1951, Roothaan³³ propôs expandir uma função de um átomo como combinação linear de orbitais, para representar os orbitais de Hartree-Fock:

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \chi_k \quad (5.1)$$

onde c_{ik} são coeficientes da combinação linear a serem determinados e χ_k são as n funções de base usadas na expansão, as quais são funções conhecidas. A equação 5.1 pode ser resolvida em termos do operador de energia de Fock (\hat{F}):

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon\psi_i \quad (5.2)$$

Assim,

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k = \epsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (5.3)$$

A partir da equação 5.3 e com os devidos tratamentos matemáticos obtém-se:

$$\sum_{k=1}^b c_{ik} (F_{rk} - \epsilon S_{rk}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (5.4)$$

onde $F_{rk} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_k \rangle$, que contém os elementos da matriz de Fock, e $S_{rk} \equiv \langle \chi_r | \chi_k \rangle$ é a matriz referente à sobreposição das funções de bases χ_r e χ_k . No mesmo período, George G. Hall propôs um tratamento similar ao apresentado na equação 5.3 em trabalho desenvolvido independentemente, por isso ela também é chamada de equação de Roothaan-Hall. A forma explícita do operador de Fock, \hat{F} , não é relevante para o contexto deste livro, no entanto é importante ressaltar que essa formulação leva a API à sua forma mais elaborada.

No entanto, já em 1930 Hückel havia utilizado uma expansão semelhante à apresentada na equação 5.1 para representar os orbitais moleculares π de moléculas planas. É interessante ressaltar que Hückel foi o criador dos orbitais moleculares. Atualmente, os orbitais moleculares são descritores bem estabelecidos e estudados com metodologias de cálculos mais elaboradas do que as propostas por Hückel.

A definição de orbital molecular para o nível i e o elétron j é dada por:

$$\psi_i(j) = \sum_k \sum_a c_{ika} \chi_{ka}(j) \quad (5.5)$$

sendo que a indica o átomo, k , o orbital ($1s, 2s, \dots$), e i , o nível de energia.

É oportuno mencionar que a forma dos orbitais hidrogenóides para níveis mais altos é bastante complexa, como pode ser observado na parte radial:

$$f_n(r)e^{-(r/n)} \quad (5.6)$$

onde $f_n(r)$ é um polinômio de grau n .

Em 1930 foram introduzidos os hoje chamados orbitais (ou funções) do tipo Slater (STOs),^{30,34} que são mais simples do que os hidrogenóides:

$$STO_n = N_n^{STO} r^n e^{-\alpha r} \quad (5.7)$$

Na equação 5.7 o fator de normalização é dado pelo termo N_n^{STO} . Dessa forma, Slater obteve os melhores valores variacionais para α para cada orbital de quase a totalidade dos átomos. No entanto, as funções do tipo gaussianas (GTOs) são as mais utilizadas nos programas de cálculos de Química Quântica, pois suas integrais moleculares são mais simples de calcular.³⁵⁻³⁷ As funções gaussianas possuem a seguinte forma:

$$GTO_n = N_n^{GTO} r^n e^{-\beta r^2} \quad (5.8)$$

onde β é outro parâmetro variacional escolhido e N_n^{GTO} é o fator de normalização. Pelo seu caráter difuso, as GTOs descrevem menos ade-

quadamente o comportamento do elétron em torno do núcleo. Mas uma combinação linear de 5 ou 6 funções GTOs reproduz uma função STO, o que não é um custo computacional significativo sob o ponto de vista dos recursos computacionais disponíveis atualmente.

Voltamos à equação 5.5, renomeando os índices k e l e omitindo o índice do nível i , ressaltando que nossa dedução é válida para qualquer nível i e elétron j . Então,

$$\psi = \sum_p c_p \chi_p \quad (5.9)$$

O funcional (ou função de uma função) da energia torna-se:

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5.10)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano exato do sistema ($\hat{H} = H_0 + H_1$). Para encontrar o melhor conjunto de coeficientes c_p , deve-se minimizar o valor esperado da energia, ε , com relação a cada um deles, calculando a derivada parcial da energia; assim, temos para cada coeficiente:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_p} = 0 \quad (5.11)$$

Com isso, procuramos o menor valor da energia ε . Assim, reescrevendo a equação 5.10 teremos:

$$\varepsilon \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (5.12)$$

e expandindo as funções dadas na equação 5.12 com a forma dos orbitais

moleculares da equação 5.9, tem-se:

$$\varepsilon \sum_p \sum_q c_p^* c_q \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \sum_p \sum_q c_p^* c_q \langle \chi_p | \hat{H} | \chi_q \rangle \quad (5.13)$$

Para simplificar a notação utiliza-se

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{pq} \quad (5.14)$$

e

$$\langle \chi_p | \hat{H} | \chi_q \rangle = H_{pq} \quad (5.15)$$

Utilizando as seguintes derivadas:

$$\frac{\partial c_q}{\partial c_n} = \delta_{qn}; \quad \frac{\partial c_q}{\partial c_n^*} = 0; \quad \frac{\partial c_q^*}{\partial c_n^*} = \delta_{qn} \quad (5.16)$$

teremos

$$\begin{aligned} \sum_p \sum_q \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_n^*} \right) c_p^* c_q S_{pq} + \varepsilon \left(\frac{\partial c_p^*}{\partial c_n^*} \right) c_q S_{pq} + \varepsilon c_p^* \left(\frac{\partial c_q}{\partial c_n^*} \right) S_{pq} \right] = \\ = \sum_p \sum_q \left[\left(\frac{\partial c_p^*}{\partial c_n^*} \right) H_q S_{pq} + c_p^* \left(\frac{\partial c_q}{\partial c_n^*} \right) H_{pq} \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Com as regras de derivação apresentadas nas equações 5.11 e 5.16, obtém-se:

$$\varepsilon \sum_q c_q S_{nq} = \sum_q c_q \hat{H}_{nq} \quad (5.18)$$

ou

$$\sum_q^N c_q (\hat{H}_{nq} - \varepsilon S_{nq}) = 0, n = 1, 2, \dots, N \quad (5.19)$$

onde N é o número de orbitais atômicos de base. Esta equação, quando representada na forma matricial, geralmente é chamada de **equação secular** ou **equação de Hartree-Fock-Roothaan**. É importante observar que:

1. H_{nq} e S_{nq} são números.
2. A equação 5.19 é válida para todos os valores de n e trata-se de um sistema linear, no qual os c_m são as incógnitas e ε também é desconhecido.

Como todos os termos do lado direito da equação 5.19 são iguais a zero, então este é um sistema **homogêneo**. A solução geral do determinante do sistema pode ser calculada igualando-o a zero, pois o mesmo também é linear, ou seja,

$$|H_{nq} - \varepsilon S_{nq}| = 0 \quad (5.20)$$

Para que o sistema linear homogêneo tenha solução diferente da trivial, ou seja, quando todos os coeficientes são iguais a zero, o determinante do sistema deve ser igual a zero. A expansão do determinante apresentado na equação 5.17 leva a uma equação polinomial em ε :

$$a_N \varepsilon^N + a_{N-1} \varepsilon^{N-1} + \dots + a_1 \varepsilon + a_0 = 0 \quad (5.21)$$

onde os a_i são combinações dos H_{nm} e S_{nm} . A solução de (5.21) leva a N soluções para $\varepsilon : \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$, sendo que alguns dos valores podem ser degenerados. Essa é a explicação da solução matemática clássica, mas os algoritmos incorporados nos programas obtêm os ε_i diretamente do determinante. A Figura 5.1 ilustra as disposições dos níveis de energia de uma molécula resultantes de sua distribuição eletrônica no estado fundamental.

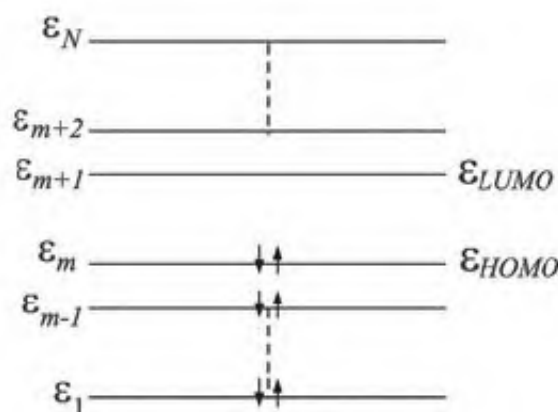


Figura 5.1: Representação dos níveis de energia para o estado fundamental de uma molécula neutra. O número de elétrons é $2m$ e o número de orbitais é N .

O próximo passo é colocar cada um dos ε_i no sistema (5.19) e gerar os c_{ika} , que são os coeficientes dos orbitais moleculares da equação 5.5. Como um sistema linear homogêneo não tem solução numérica, acrescenta-se uma equação adicional, aliás, fisicamente necessária:

$$\langle \phi_i(j) | \phi_i(j) \rangle = 1 \quad (5.22)$$

Portanto, em outras palavras, o método variacional é uma aproximação utilizada para obtenção de autovalores, que nos permite encontrar soluções para a função de onda e obter a energia do estado fundamental de um sistema sem resolver a equação de Schrödinger de forma exata. Para esse método, quanto menor a energia melhor será a função de onda. Além disso, com este método é possível ainda calcular os níveis de energia e autofunções para estados excitados.^{10,38,39}

5.1 Molécula de H_2

A seguir apresentaremos um exemplo bem simples para ilustrar o que foi abordado no item anterior, utilizando a molécula de H_2 com base mínima de orbitais ($1s$) sobre cada átomo. No Capítulo 8, Estudo de Casos, serão mostrados alguns exemplos menos triviais. A Figura 5.2 ilustra o caso que estudaremos:

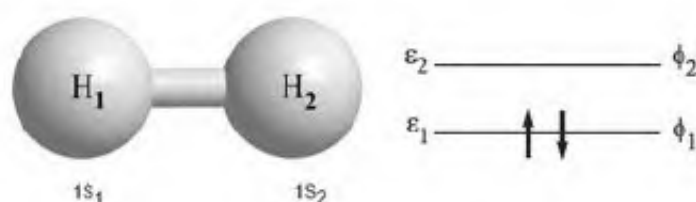


Figura 5.2: Representação da molécula de H_2 e de sua base mínima.

O determinante secular da molécula de H_2 é dado por:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.23)$$

Verifica-se facilmente que

$$H_{11} = H_{22} = H$$

$$H_{12} = H_{21} = G$$

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

$$S_{12} = S_{21}$$

Para obter a solução do determinante (5.23), faremos uma única aproximação: assumiremos que $S_{12} = S_{21} = 0$; de fato, seus valores são pequenos, porém não são zero. Então, o determinante (5.23) torna-se

$$\begin{vmatrix} H - \varepsilon & G \\ G & H - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5.24)$$

Expandindo o determinante (5.24) temos:

$$(H - \varepsilon)^2 - G^2 = 0 \quad (5.25)$$

Resolvendo essa equação quadrática em ε , obtemos:

$$\varepsilon_2 = H - G$$

$$\varepsilon_1 = H + G \quad (5.26)$$

Sendo $G < 0$, temos que $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. Com a equação 5.19, $\sum_q^N c_q (\hat{H}_{pq} - \varepsilon S_{pq}) = 0$, e utilizando ε_1 , temos:

$$\begin{aligned}
c_1(H_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) &= 0 \\
c_1(H - \varepsilon) + c_2(H - \varepsilon) &= 0 \\
c_1(H - H - G) + c_2G &= 0
\end{aligned} \tag{5.27}$$

$$c_1 = c_2$$

Com a condição de normalização, (5.22), obtém-se $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Um tratamento semelhante para ε_2 leva a $c_1 = -c_2$. Logo,

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 + 1s_2) \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 - 1s_2)
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Assim, a equação 5.28 leva ao comportamento mostrado na Figura 5.3, onde o nível ε_1 é ligado e o ε_2 é dissociativo.

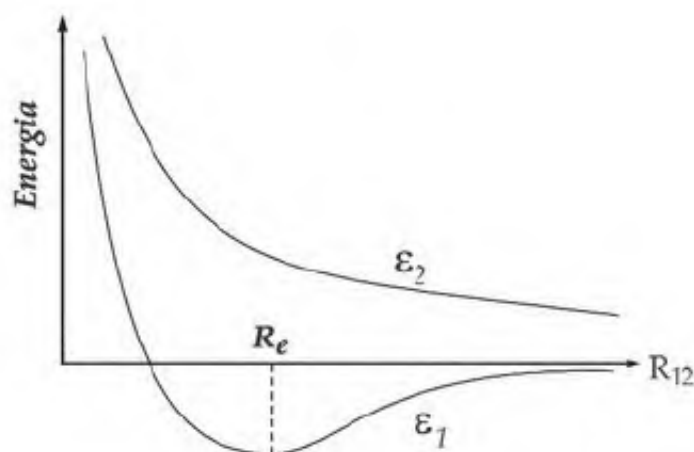


Figura 5.3: Comportamento das energias em relação à distância interatômica R_{12} . R_e é a distância de equilíbrio.

No exemplo anterior, apenas didático, utilizamos uma **base mínima** de funções sobre cada átomo, de modo que o valor de R_e encontrado não coincide exatamente com o valor experimental. Além disso, outros estados excitados existentes não são detectados.

Resumindo o conceito principal deste capítulo temos que, segundo Roothaan, os orbitais de Hartree-Fock (sejam orbitais atômicos ou moleculares) podem ser obtidos como combinação linear de funções de base. Assim, a equação que descreve um dado orbital molecular é uma combinação linear de seus orbitais atômicos e pode ser resolvida iterativamente pela equação de Hartree-Fock-Roothaan. Foi a partir de então que surgiu a conhecida **Teoria dos Orbitais Moleculares** (TOM), que será melhor discutida na seção 7.6. Vale ressaltar que a contribuição de **Kenichi Fukui** foi muito importante para o entendimento da relação entre reatividade química e orbitais de fronteira, utilizando a TOM.⁴⁰⁻⁴⁵ Além disso, não podemos deixar de comentar que as contribuições dos cientistas Friedrich Hund, Robert S. Mulliken e Erich Hückel, dentre outros, também foram de grande valia para a consolidação desta teoria.

Capítulo 6

Além da Aproximação das Partículas Independentes

Para sistemas polieletrônicos, sejam átomos ou moléculas, temos enfatizado os resultados que podem ser obtidos com o uso do hamiltoniano H_0 . A abordagem utilizada na aproximação das partículas independentes (API) tem nos provido de muitos conceitos e resultados interessantes. No Capítulo 5, começamos a considerar a inclusão do termo H_1 , o qual é responsável por uma primeira correção à energia da API. Se a correção é levada ao seu limite, pode fornecer resultados exatos para a energia não relativística. A definição da energia de correlação, E_{corr} , é dada por:

$$E_{corr} = E_{exata}(\text{não relativística}) - E_{HF}(\text{limite}) \quad (6.1)$$

Na equação 6.1, o primeiro termo à direita é a energia exata sem correções relativísticas e E_{HF} (limite) é a energia obtida esgotando tudo o que funções monoelétrônicas API podem prover. O subscrito HF é

devido aos sobrenomes dos autores (Hartree e Fock), que nos anos de 1930 estabeleceram a aproximação que recebeu seus sobrenomes, comentada anteriormente.^{23-26,30}

A literatura sobre o cálculo da energia de correlação é vasta e há várias metodologias para calculá-la. Este livro, por ser um curso básico de Química Quântica, não pretende discutir este tema em profundidade. Mas, por outro lado, não é aconselhável que o aluno termine o curso sem ter uma noção dos métodos mais importantes e bem-sucedidos, para o cálculo dessa fração da energia. Sob este ponto de vista, a seguir será dada uma noção dos métodos mais utilizados.

6.1 Método Variacional – Interação de Configurações*

Para o estado fundamental singlete corrigido (estados singletes e tripletes não se misturam) constrói-se a função do tipo:

$$\Phi_0 = \sum_{i=0}^{i=n} C_i \Psi_i \quad (6.2)$$

Nesta equação, Ψ_0 é o determinante de Slater para o estado fundamental e os Ψ_i seguintes são funções de estados excitados, autofunções de S^2 ou não. Os C_i são coeficientes determinados variacionalmente de modo a obter o menor valor da energia; n é o número de funções

* Este método comumente é chamado simplesmente de CI, sigla proveniente do termo em inglês *Configuration Interaction*.

incluídas. Essa opção depende da qualidade do resultado desejado e dos meios computacionais disponíveis.

Uma das principais aplicações do método de interação de configurações consiste no cálculo de comprimentos de onda e intensidades de espectros de absorção eletrônicos.

6.2 Teoria da Perturbação*

A idéia principal desta teoria é retirar informações sobre as autofunções e os autovalores de um sistema **perturbado**, para o qual não se pode resolver a equação de Schrödinger, a partir de um sistema **não-perturbado** (para o qual a solução da equação de Schrödinger é factível) e que seja similar ao sistema em análise.

Na Teoria da Perturbação³⁸ a energia de um estado se expande como série de Taylor:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (6.3)$$

em que λ é o parâmetro de expansão. A partir desta expansão se derivam fórmulas para calcular os vários termos de correção. E para saber quantos termos deverão ser levados em conta, dependerá mais uma vez da qualidade do resultado desejado e da infra-estrutura computacional disponível.

* A sua forma principal é a chamada Teoria da Perturbação de Muitos Corpos, em inglês, *Many Body Perturbation Theory* (MBPT).

Conforme foi abordado no Capítulo 5, a correção de primeira ordem para o estado fundamental é dada por:

$$E_0^0 = \langle \Psi_0^0 | H_1 | \Psi_0^0 \rangle \quad (6.4)$$

Para ilustrar que a complexidade dos termos cresce rapidamente, escrevemos o termo de correção de segunda ordem para o estado fundamental:

$$E_0^2 = \sum_{i \neq 0} = \frac{|\langle \Psi_0^0 | H_1 | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_i^0} \quad (6.5)$$

O tipo de perturbação que discutimos até agora poderia ser chamado de **perturbação interna**, pois tenta corrigir para H_1 , ou seja, a parte da energia que denominamos energia de correlação. Outro caso de perturbação interna, mas que não visa a energia de correlação, é a **interação spin-órbita**, que introduz um efeito relativístico no hamiltoniano, o qual é descrito pelo operador:

$$H^{SO} = \sum_i = \frac{1}{2m_e c^2} \left\{ \frac{1}{r_i} \frac{dV_i(r_i)}{dr_i} \right\} (M_{zi} S_{zi} + M_{yi} S_{yi} + M_{xi} S_{xi}) \quad (6.6)$$

Este operador descreve o acoplamento que existe entre o spin de elétrons, S , e seu respectivo momento orbital angular, M . Quando este operador é incorporado no hamiltoniano (em primeira ordem), as funções deixam de ser autofunções de S^2 (ver seção 4.5). O efeito físico mensurável deste operador é a aparição de transições singlete-triplete fracas, que deixam de ser estritamente proibidas. Esta interação é

particularmente importante no caso de metais pesados, nos quais pode superar o valor da energia de correlação.

Mas a Teoria da Perturbação é importante também para estudar os efeitos de ações externas sobre um sistema, o que podemos chamar de **perturbação externa**. Exemplos de perturbação externa são: campo magnético, campo elétrico, outra molécula se aproximando. A perturbação externa pode ser explicitamente dependente do tempo, como no caso de um campo oscilante.

Um caso particularmente interessante é o do campo magnético agindo sob um dado sistema. Para exemplificar, consideraremos um campo magnético uniforme de magnitude H_z agindo ao longo do eixo z ; dessa forma o operador pode ser expresso da seguinte maneira:

$$H_{c.m.} = -\frac{e}{2mc}H_z(M_z + 2S_z) + \frac{e^2H_z^2}{8mc^2}\sum_i(x_i^2 + y_i^2) \quad (6.7)$$

Na equação acima, o primeiro termo se manifesta só no caso da existência de elétrons desemparelhados (é a propriedade paramagnética) e o segundo pode ser diferente de zero, mesmo que os valores sejam pequenos, em toda molécula (é a propriedade diamagnética). Na equação 6.7 o termo H_z é responsável pelo paramagnetismo e H_z^2 , pelo diamagnetismo. Para uma discussão mais detalhada desta equação, consultar Eyring *et al.*¹⁰ Outro exemplo de aplicação desta teoria é o estudo do **efeito de Stark**, que é a separação das linhas espectrais de um átomo ou molécula em várias componentes quando há aplicação de um campo elétrico. Este efeito é semelhante ao **efeito Zeeman**, porém neste caso a perturbação é causada por um campo magnético.

6.3 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1964 Hohenberg e Kohn* demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por meio da sua densidade eletrônica, como representado pela equação 6.8, onde $\nu(r)$ representa o potencial externo e $F[\rho]$, o funcional universal.^{46,47} Desse modo, a energia é um funcional da densidade do sistema no estado fundamental pois, quando uma função é dependente de outra função, é denominada **funcional**,⁴⁷ como comentado no Capítulo 5. Essa teoria é conhecida como *Teoria do Funcional da Densidade* ou simplesmente DFT (*Density Functional Theory*), e deve-se ressaltar que ela satisfaz o princípio variacional e que Mel Levy demonstrou que essa teoria também poderia ser aplicada para sistemas no estado fundamental com estados degenerados.^{39,39,47,48}

$$E_v[\rho(r)] = \int \nu(r)\rho(r) dr + F[\rho] \quad (6.8)$$

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (6.9)$$

onde a função de onda do estado fundamental é dada por Ψ , a energia cinética é dada por T e a energia potencial elétron-elétron por V_{ee} .

Kohn e Sham⁴⁹ aperfeiçoaram a teoria proposta por Hohenberg e Kohn partindo da descrição de um sistema de referência, onde os elétrons não interagem entre si com o intuito de preliminarmente encontrar a equação do hamiltoniano para este sistema, conforme apresentado na

* Em 1998, Walter Kohn dividiu o Prêmio Nobel de Química com John A. Pople.

equação 6.10:⁴⁷

$$\hat{H}_r = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \nu_r(r_i) \right] \equiv \hat{h}_i^{KS} \quad (6.10)$$

A partir de então, como fizeram o potencial externo do sistema de referência igual ao potencial efetivo de um sistema no estado fundamental ($\nu_r = \nu_{ef} \equiv \nu$), então conseqüentemente $\rho(r) = \rho_{ef}(r) \equiv \rho(r)$. Além disso, para obtenção da energia total incluíram ainda o efeito de correlação eletrônica adicionando um novo funcional $G[\rho] = T_r[\rho] + E_{XC}[\rho]$ à equação 6.8, conforme mostrado na equação 6.11, sendo $T_r[\rho]$ o funcional de energia cinética do sistema de referência e $E_{XC}[\rho]$ o funcional de correlação e troca, sabendo-se que $\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_r[\rho]$.^{39,49}

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int \nu(r)\rho(r) dr \quad (6.11)$$

Segundo a teoria de Kohn-Sham, os orbitais são autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham, equação 6.10; e após alguns tratamentos matemáticos e fazendo analogia com o método de Hartree-Fock, chegaram à expressão canônica:

$$\hat{h}_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (6.12)$$

A relação entre a energia do orbital mais alto ocupado (HOMO) e o potencial de ionização (aproximação de Koopmans) apenas pode ser feita se for usado o funcional de troca e correlação exato.^{50,51} Portanto, na prática, as energias dos orbitais de *KS* são diferentes das obtidas com a teoria de Hartree-Fock.

A DFT é uma teoria importante que possibilitou sua aplicação em diversas áreas da ciência como, por exemplo, a química e a biologia. Um intenso trabalho de pesquisa e sistemáticas metodologias vêm sendo desenvolvidas visando melhorar os funcionais com a finalidade de melhor descreverem as propriedades de sistemas moleculares. No entanto, deve-se ressaltar que o funcional universal exato é ainda desconhecido.^{39,47}

Geralmente, as principais aproximações utilizadas na DFT são:^{39,47,52}

- Aproximação da densidade local (*LDA – Local Density Approximation*): consiste no tratamento da densidade eletrônica localmente como sendo um gás eletrônico homogêneo. São os mais simples funcionais de troca e correlação.
- Aproximação da densidade de spin local (*LSDA – Local Spin Density Approximation*): é adotada para estudar sistemas de camada aberta (spins desemparelhados) e utiliza o formalismo de polarização de spins.
- Aproximação do gradiente generalizado (*GGA – Gradient Generalized Approximation*): nesta aproximação as energias de correlação e de troca são dependentes tanto da densidade eletrônica quanto do gradiente da densidade.^{53,54} O E_{XC}^{GGA} é, usualmente, dividido em uma parte relativa à energia de troca e outra à de correlação, que podem ser modeladas separadamente.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (6.13)$$

- Funcionais híbridos: são também conhecidos como funcionais de correlação e de troca híbridos. Nesta metodologia a conexão entre modelos onde os elétrons não interagem entre si e sistemas cujos elétrons interagem entre si é feita por meio da **fórmula da conexão adiabática**.⁵⁵

Em linhas gerais, a metodologia utilizada nos funcionais híbridos consiste em misturar as energias de troca (exata), calculadas com o método de Hartree-Fock, com as energias de correlação e de troca obtidas com a DFT, para melhorar o desempenho das energias calculadas com os métodos da DFT. As implementações da DFT incorporadas em programas disponíveis comercialmente ou os de livre acesso são, até certo ponto, “caixas pretas”, com um número apreciável de parâmetros ajustados. Contudo, resultados extremamente apurados de energias, espectros e outras propriedades podem ser obtidos com este método, dependendo do sistema em estudo e da finalidade de aplicação.

O leitor interessado em mais detalhes pode consultar a literatura específica sobre o tema.^{47,56,57}

Capítulo 7

Métodos de Cálculo, Funções de Base e Programas

Sobre os principais métodos de cálculo comentamos em capítulos anteriores a parte referente à abordagem matemática utilizada em cada metodologia, exceto para a DFT. Neste capítulo descreveremos os métodos do ponto de vista prático, da implementação numérica e computacional, com seus principais problemas, teoricamente previstos. Discutiremos o problema do cálculo de integrais, do tamanho das matrizes, da dependência linear, de convergência lenta, etc.

A seguir, comentaremos alguns dos programas computacionais mais utilizados para cálculos de Química Teórica implementados com diversos métodos (mecânica molecular, semi-empíricos, *ab initio* HF, DFT, Dinâmica Molecular, Monte Carlo e outros). E ainda descreveremos algumas das funções de base comumente utilizadas nos cálculos e outros detalhes.

A partir da década de 1930, os métodos *ab initio* começaram a ganhar atenção no meio científico, com cálculos apurados para sistemas pequenos (moléculas diatômicas), como os de Hylleraas.⁵⁸ O termo latim *ab initio*, que significa *a partir do princípio*, implica que não há aproximações e que apenas constantes universais são aceitas (constante de Planck, velocidade da luz, etc.) e que as formulações são obtidas teoricamente, desde o início de sua concepção. Esta vertente continua até hoje, atingindo sistemas cada vez maiores (moléculas orgânicas como hormônios e vitaminas, dentre outras), e seu poder cresce à medida que a capacidade computacional disponível aumenta.

Alguns métodos de Química Teórica serão abordados a seguir de forma sucinta para que o leitor possa ter uma visão geral dos métodos mais utilizados atualmente e de algumas de suas possibilidades de aplicação.

7.1 Mecânica Molecular

Os métodos de mecânica molecular (MM – *Molecular Mechanics*) também são conhecidos como métodos de campo de força (FF – *Force Field*). Estes métodos não são baseados na Mecânica Quântica, já que não utilizam seus princípios, ou melhor, não empregam em sua metodologia as funções de onda, nem o operador hamiltoniano ou aproximações para tentar resolver a equação de Schrödinger.

A mecânica molecular é fundamentada na mecânica clássica, seguindo, por exemplo, leis como a de Newton⁵⁹ e de Hooke⁶⁰ para

descrever um modelo molecular. De modo geral, consideram simplesmente que uma molécula é um conjunto de átomos unidos por ligações químicas, sem considerar os elétrons explicitamente. Nestes métodos os campos de força, que são um conjunto de parâmetros (experimentais e/ou teóricos), são empregados para obter a geometria e a energia da molécula.

Os métodos de mecânica molecular podem ser divididos em determinísticos (*p.ex.* cálculos de Dinâmica Molecular), estocásticos (*p.ex.* o Método de Monte Carlo) e métodos intermediários (*p.ex.* dinâmica Browniana).^{52,61-63} Esses métodos geralmente são utilizados para simulações de sistemas relativamente grandes, interações com solventes ou simplesmente para minimizar a energia de moléculas e construir, a partir deste resultado, uma matriz inicial com informações sobre a molécula que posteriormente poderá ser utilizada em cálculos com maior rigor teórico.

7.2 Métodos Semi-Empíricos

Com o Método de Hückel,^{39,64} desenvolvido em 1930 para tentar explicar o comportamento peculiar de hidrocarbonetos aromáticos e insaturados, iniciou-se a utilização dos métodos semi-empíricos. Estes métodos são assim denominados porque, nas suas formulações, além das constantes universais, há também parâmetros empíricos que foram introduzidos com o intuito de diminuir o tempo computacional sem tornar seus resultados muito discrepantes em relação aos resultados

experimentais, para que possa ser feita uma efetiva previsão qualitativa das propriedades moleculares.

Em 1953, o método de Pariser-Parr-Pople (PPP)⁶⁵⁻⁶⁸ foi desenvolvido para suprir algumas deficiências do Método de Hückel. Uma das principais contribuições deste método foi a redução do número de integrais de repulsão eletrônica, que apresentam baixas contribuições e, portanto, poderiam ser omitidas. Esta aproximação é conhecida como ZDO (*Zero-Differential Overlap*).

7.2.1 CNDO, INDO, NDDO e MNDO

O método CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) foi desenvolvido em 1965 por Pople *et al.* Este método é semelhante à aproximação de Pariser-Parr-Pople, uma de suas diferenças consiste em resolver iterativamente as equações de Roothaan e utiliza uma STO por orbital de valência. Dessa forma, gera resultados mais satisfatórios para as energias dos níveis eletrônicos.⁶⁹⁻⁷¹

Em 1967, Pople, Beveridge e Dobosh modificaram o formalismo do método CNDO e introduziram aproximações que omitem todas as integrais de dois centros e de dois elétrons, as quais não são coulombianas, e trataram de forma especial as interações elétron-elétron atuantes no mesmo centro. Este novo formalismo foi denominado INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*).⁷²

Ridley e Zerner implementaram no formalismo INDO parametrizações especialmente para cálculos de espectros eletrônicos e o

denominaram INDO/S (*Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy*).⁷³ Depois de alguns anos, o método INDO/S foi novamente parametrizado para realizar cálculos de sistemas contendo átomos "pesados".⁷⁴⁻⁷⁷

O método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) foi proposto por Pople, Santry e Segal em 1965, e é um aperfeiçoamento do método INDO, omitindo nas formulações as integrais de recobrimento (ou de sobreposição) diatômicas centradas em átomos diferentes.^{39,69} Este método é a base para todos os métodos semi-empíricos utilizados atualmente.

O método NDDO, em 1977, foi modificado por Thiel e Dewar e essas implementações resultaram na criação do método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*).⁷⁸⁻⁸² Em linhas gerais, o método MNDO trata apenas moléculas de camada fechada e seus elétrons de valência, investigando as atrações núcleo-elétrons e repulsões núcleo-núcleo, sendo que nesta aproximação vários termos da matriz de Fock e as energias de repulsão núcleo-núcleo não são tratados analiticamente. Suas últimas versões foram MNDOC (inclusão do efeito de correlação eletrônica utilizando a teoria da perturbação de segunda ordem) e MNDO/d (inclusão de orbitais d para alguns elementos).⁸³⁻⁸⁸

7.2.2 AM1, PM3 e SAM1

Estes métodos semi-empíricos baseiam-se no método NDDO. O método AM1 (*Austin Model 1*) foi criado por Dewar *et al.* em 1985. Este método é similar ao MNDO, o qual tende a superestimar as repulsões

entre átomos à distância de Van der Waals. Portanto, para melhor descrever a interação repulsiva núcleo-núcleo, a principal modificação feita no método AM1 foi na função de repulsão nuclear, e foram incluídas funções gaussianas em sua formulação.⁸⁹ Os elementos contidos na versão reparametrizada do método AM1 são: C, N, O, H, B, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Se, Br, Sn, Sb, Te, I, Hg, As.

Em 1989, James J. P. Stewart criou o método PM3 (*Parametrized Model 3*) a partir das formulações usadas no método AM1.^{90,91} Uma das principais diferenças implementadas no método PM3, em relação ao AM1, consiste na inclusão de duas gaussianas por átomo na função de repulsão nuclear, ao invés de quatro, como no método AM1. Vale ressaltar que há ainda a versão PM3(tm), que foi reparametrizada para adição de orbitais *d* e inclusão de alguns metais de transição. Os elementos parametrizados no método PM3 são: H, C, N, O, F, Cl, Li, Be, Mg, Al, Si, P, S, Ti, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi, Po.

O método SAM1 (*Semi-Ab initio Model 1*) foi proposto por Dewar, Jie e Yu, em 1993.^{92,93} Apesar de suas implementações serem também baseadas no método NDDO, o seu diferencial é a forma de tratar as integrais de repulsão, ou seja, as integrais de dois elétrons, as quais são escaladas com dados experimentais apropriados. Além disso, o método SAM1 utiliza particularmente a base mínima STO-3G e há ainda a versão SAM1D que inclui os orbitais *d* em suas formulações. Porém, os métodos SAM1 e SAM1D estão parametrizados apenas para os elementos H, C, O, N, F, Cl, Br, Cu, P, Fe, Si, Li, S e I.^{51,52}

7.2.3 PM5 e RM1

O método PM5 (*Parametric Method number 5*), implementado no programa MOPAC 2002, é uma nova parametrização do método PM3 feita por James J. P. Stewart. Os elementos contidos nesta versão são: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi. Como este é um método relativamente novo, não há ainda resultados suficientes para afirmarmos algo a respeito do aumento da precisão deste método em relação a outros métodos semi-empíricos. Stewart publicou um artigo em 2004 sobre a precisão de alguns métodos, inclusive DFT, comparando apenas resultados de calor de formação de algumas moléculas.⁹⁴

Recentemente dois modelos semi-empíricos foram desenvolvidos pelo grupo de Química Teórica e Computacional de Recife, em colaboração com James J. P. Stewart:

- (1) Para cálculos de complexos de lantanídeos e actinídeos, foi criado o modelo “Sparkle/AM1”.⁹⁵⁻¹⁰¹
- (2) Para cálculos de moléculas orgânicas constituídas pelos átomos H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I foi desenvolvido o modelo RM1 (Recife Model 1),¹⁰²⁻¹⁰⁴ o qual pode ser utilizado também para cálculos de proteínas.

De modo geral, os métodos semi-empíricos têm as seguintes características:

- Algumas integrais são calculadas de forma aproximada utilizando-se fórmulas empíricas.

- São incorporados dados experimentais com a finalidade de “calibrar” os métodos, bem como são incorporadas parametrizações para abranger um determinado grupo de átomos a fim de que estes métodos semi-empíricos possam reproduzir os valores experimentais (por exemplo, calores de formação, momentos dipolares, etc.). Dessa forma, evitam que os cálculos sejam demasiadamente demorados e faz com que demandem menos “esforço” computacional.

Os métodos semi-empíricos, devido às aproximações introduzidas em suas implementações, são mais rápidos e conseguem calcular as propriedades de sistemas maiores do que os métodos *ab initio*. Estes métodos também têm evoluído gradativamente, visando reproduzir cada vez melhor as propriedades peculiares a cada sistema analisado. Dessa forma, atualmente é possível calcular as propriedades de grupos prostéticos de proteínas, frações finitas de polímeros, aglomerados iônicos, mecanismo de reação, dentre outros sistemas, utilizando-se métodos de Química Quântica adequados à finalidade desejada.

7.2.4 Armadilhas dos Programas

Escolha de programa não apropriado

Há programas de fácil acesso que “encantam” por sua praticidade, rapidez e pelas bonitas animações, no entanto servem apenas para fins didáticos, pois seus resultados não são confiáveis. O usuário sem embasamento teórico corre o risco de utilizar estes programas para

calcular uma propriedade e obter resultados completamente absurdos, incompatíveis inclusive com princípios básicos de química.

Mínimos locais

Estes programas calculam a estrutura de uma molécula isolada para estudar suas propriedades no equilíbrio estático. As principais “variáveis” que podem ser otimizadas para minimizar a energia de determinada molécula são: distâncias interatômicas, ângulos entre três átomos e ângulos diedros.

Os mínimos de energia podem ser locais ou globais, dependendo da estrutura assumida pela molécula estudada, analisando uma superfície de potencial. Quando dizemos que determinada molécula encontra-se em um mínimo global, isso significa que sua estrutura apresenta a menor energia em uma superfície de potencial. Uma estrutura em um mínimo local apresenta uma energia baixa, porém ainda possui energia maior que a do mínimo global.

Instruir o programa para otimizar geometrias é muito fácil, mas é necessário pensar quimicamente para perceber se a estrutura obtida pelo programa realmente está em um mínimo global e não em um determinado mínimo local. Além disso, deve-se estar atento para discernir se a geometria obtida é condizente com o esperado experimentalmente. Isto é tanto mais provável quanto maior for a molécula e quanto maiores forem seus graus de liberdade, podendo gerar várias estruturas diferentes entre si por poucos graus.

Desse modo, ainda não foi inventado o programa de computador

que possa substituir os conhecimentos de física, química, bioquímica e matemática que possuímos.

7.3 Funções de Base

Como foi discutido anteriormente, Roothaan sugeriu que os orbitais de Hartree-Fock (atômicos ou moleculares) poderiam ser obtidos como uma combinação linear de **funções de bases** e a equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma aproximada.

A partir de então surgiu a teoria popularizada como Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Nesta teoria, considera-se que a aproximação de um orbital molecular pode ser obtida pela combinação linear de seus orbitais atômicos (*LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals*) para um sistema de N funções monoelétrônicas $\phi_1(x, y, z), \dots, \phi_N(x, y, z)$, conforme a equação geral abaixo:^{38,105}

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (7.1)$$

Nessa equação, $c_{\mu i}$ ($\mu = 1, 2, \dots, N$) são coeficientes a serem determinados e ϕ_{μ} são funções de base monoelétrônicas que são comumente conhecidas simplesmente como **funções de base** ou **conjunto de base**. Em outras palavras, conjunto de base é o conjunto de funções matemáticas utilizadas para a construção das funções de onda atômicas e moleculares. Na Seção 4.4 e no Capítulo 5 discutimos os principais tipos de funções de base (STOs e GTOs).

Base Mínima

Ao empregar o termo “base mínima” queremos dizer que o mínimo de funções será utilizado para representar cada orbital ocupado de um determinado átomo ou molécula no estado fundamental. Por exemplo, a base mínima para os átomos de H e de He será a função do tipo $1s$, assim como para representar o átomo de Na utiliza-se o conjunto de funções que descrevem os orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ e $3s$. Para representar o orbital molecular H_2 utiliza-se duas funções de base do tipo $1s$, e para descrever a molécula de CO usa-se o conjunto de bases $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (cujo orbital molecular corresponde à combinação linear de 10 orbitais atômicos, tanto do carbono quanto do oxigênio, ou seja, são 10 funções de base).

Base Estendida

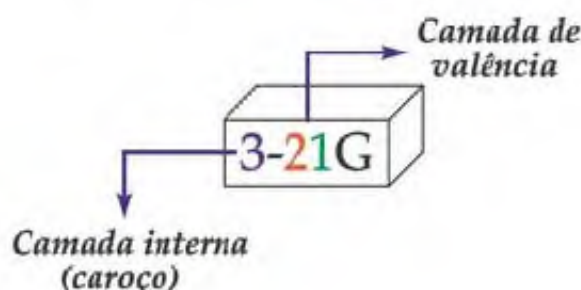
Com o intuito de melhorar os resultados teóricos e para descrever o maior número de átomos e moléculas sem necessitar de muito tempo para obtenção dos resultados, os pesquisadores tentam fazer várias modificações nas funções, dependendo do número de elétrons de cada sistema em análise.

Há vários modos de escalar e estender as funções. Os mais comuns são: (a) dividindo todos os orbitais (p.ex. *double-zeta*, *triple-zeta*, etc.), (b) separando apenas os orbitais de valência (*split-valence basis set*), (c) adicionando funções de polarização (s,p,d,...) e (d) adicionando funções difusas (+, ++, ...).

Quando o conjunto de base de um determinado átomo ou de uma

dada molécula é formado pela duplicação de sua base mínima para calcular suas propriedades, é chamado de base *dobble-zeta*; se a base mínima for triplicada, ela é denominada de *triple-zeta*, e assim por diante.

Dependendo do sistema em análise é necessário um elevado esforço computacional para o cálculo de funções *dobble-zeta* para cada orbital. Considerando que a camada interna de um sistema (seja átomo ou molécula) é “menos” importante do que a camada de valência, o cálculo costuma ser simplificado utilizando-se diferentes tratamentos matemáticos para cada uma destas partes. Desse modo, empregando o conjunto de base 3-21G, significa que em nosso cálculo estamos calculando o caroço “*core*” do sistema (ou seja, camada interna) como uma contração de 3 funções gaussianas (GTOs primitivas), enquanto que a camada de valência é subdividida em duas: a parte interna da camada de valência é tratada com 2 funções gaussianas e a parte externa da camada de valência é representada por 1 função gaussiana. Essa metodologia de cálculo foi sugerida por Pople e pode ser ilustrada pelo esquema abaixo:



Para melhorar os conjuntos de funções de base, algumas funções podem ser adicionadas a eles de forma que possam corrigir eventuais

polarizações ou distorções na estrutura eletrônica e, com isso, descrever satisfatoriamente as propriedades do sistema. A partir de 1977 introduziu-se o uso de funções de **polarização** de elevado número quântico angular no conjunto de bases.³⁸ As funções de polarização são representadas por um asterisco “*” após a letra G, como em 6-31G*, na qual foram adicionadas funções *d*. A notação 6-31G** indica que funções *d* e *p* foram incluídas no conjunto de base 6-31G. Este conjunto de funções também pode ser representado por 6-31G(*d*,*p*).

Especialmente para cálculos envolvendo ânions e moléculas no estado excitado, mais funções gaussianas são adicionadas ao conjunto de funções de base para melhor descrever a camada de valência. Estas funções adicionais são chamadas de **difusas** e possuem expoentes menores que as outras funções de base. As funções difusas são representadas pelo sinal “+” antes da letra G. Por exemplo, quando utilizamos um conjunto de base 6-31+G, isso significa que temos funções gaussianas difusas dos tipos *s* e *p* adicionadas ao conjunto de funções de base 6-31G para melhor representar os átomos pesados. Acrescentar um segundo +, como em 6-31++G, indica que também foi incluída uma função gaussiana difusa do tipo *s* para os hidrogênios.

Resumindo, segundo Pople a adoção de apenas um * (polarização) ou + (difusa) denota que foram incluídas gaussianas em todos os átomos, exceto os hidrogênios, e utilizar ** ou ++ significa dizer que foram acrescentadas funções de polarização e difusas em todos os átomos.

7.4 Programas

Atualmente há inúmeros programas que calculam determinadas propriedades de compostos, seja no vácuo, em diversos solventes ou mesmo no estado sólido. No entanto, muitos deles fornecem resultados pouco satisfatórios para fins científicos, porém são muito úteis para fins didáticos, principalmente pelo aspecto visual de suas ilustrações.

A seguir, serão apresentados alguns dos programas mais usados em Química Teórica.

MOPAC

Um dos programas implementados com métodos semi-empíricos mais conhecidos é o MOPAC. Seu código fonte é aberto e há versões que podem ser usadas tanto em Linux como em Windows, e possui versões comerciais e gratuitas. Este programa pode ser usado para estimar diversas propriedades moleculares e reações químicas.

AMPAC

O AMPAC pertence à empresa Semichem. É um programa similar ao MOPAC, porém não possui versão gratuita e nem o método PM5. Este programa pode ser executado em várias plataformas e inclui também interface gráfica para visualização tanto das coordenadas iniciais, como dos resultados dos cálculos. Para maiores informações, visite a página www.semichem.com.

GAUSSIAN

Este é um dos programas de química quântica mais utilizados no

meio científico. Com ele podem ser executados cálculos utilizando métodos de mecânica molecular, semi-empíricos, *ab initio* HF e DFT em várias plataformas. Além disto, sistemas relativamente grandes podem ser estudados através de cálculos utilizando métodos híbridos, ou seja, uma parte do sistema pode ser calculada, por exemplo, com mecânica molecular e a parte principal com métodos de mecânica quântica.

Para uma melhor descrição das propriedades que podem ser calculadas, dos métodos que podem ser utilizados e tipos de sistemas que podem ser estudados, consulte a página www.gaussian.com.

GAMESS

O programa GAMESS é também muito utilizado para calcular propriedades moleculares com métodos semi-empíricos, *ab initio* HF e DFT. O seu diferencial é permitir maior interatividade entre o usuário e o programa. Há duas versões deste programa: GAMESS-US (distribuído gratuitamente) e GAMESS-UK (comercial).

MOLDEN

Este programa pode ser utilizado tanto para criação de arquivos de entrada com os dados iniciais das moléculas, como também para visualização de resultados dos cálculos realizados com os programas mencionados anteriormente.

GROMACS

É bastante conhecido no meio científico por realizar cálculos de

dinâmica molecular, podendo ser empregado para o estudo de sistemas com um grande número de átomos. Dentre as diversas aplicabilidades, é utilizado para estimar propriedades de proteínas, polímeros e outros. Para maiores informações a respeito deste programa, visite o site www.gromacs.org.

VMD (Visual Molecular Dynamics)

Como o próprio nome sugere, o VMD é um programa de visualização, animação e análise de sistemas com um número relativamente grande de átomos. Pode ser utilizado em várias plataformas, é gratuito e a qualidade das imagens é muito boa.

HYPERCHEM

É um programa de fácil manipulação para a construção de moléculas e visualização de resultados, combina um ambiente de visualização agradável com métodos de mecânica molecular e de química teórica, os quais estão implementados no mesmo. Ele foi criado pela empresa Hypercube e, por enquanto, pode ser utilizado apenas nos sistemas operacionais Windows e Mac.

SPARTAN

Com o SPARTAN, da empresa Wavefunction, é possível executar cálculos de mecânica molecular e com métodos de química quântica (semi-empírico, *ab initio* HF e DFT). Possui um aprazível ambiente gráfico para visualização dos dados (www.wavefun.com).

Capítulo 8

Estudos de Caso

Este capítulo tem como principal finalidade mostrar aos iniciantes no estudo de Química Quântica algumas possibilidades de discussões sobre o comportamento químico de algumas moléculas conhecidas, utilizando alguns resultados obtidos com cálculos de Química Quântica aliados aos prévios conhecimentos de outras áreas da ciência relacionadas ao problema a ser estudado.

8.1 Reatividade de Compostos Aromáticos (Orientação Orto, Meta e Para)

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos muito interessantes por possuírem insaturações alternadas dentro de um ou mais anéis e podem ser sintéticos ou mesmo naturais. Além disso, estes compostos possuem diversificadas aplicações, como é o caso do TNT (2,4,6,-trinitro-

tolueno), usado em explosivos, e o da anilina (benzenamina), utilizada como corante, dentre outros exemplos.¹⁰⁶ Desse modo, a análise de suas propriedades eletrônicas é importante para o entendimento de seus comportamentos ou mesmo para a predição da reatividade que eles poderão apresentar diante de determinados reagentes.

Para efeito de curiosidade, mostramos as formas degeneradas dos orbitais de fronteira do benzeno na Figura 8.1.

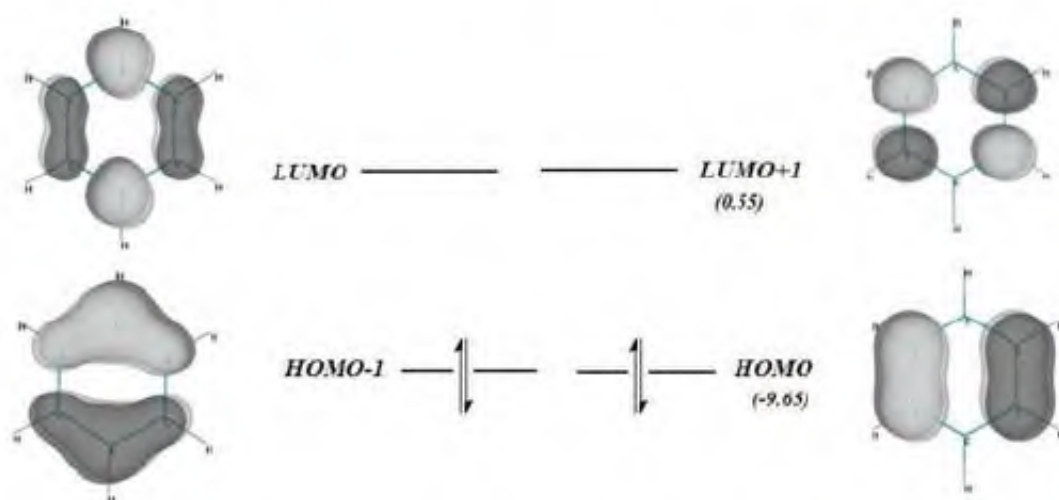


Figura 8.1: Orbitais de fronteira da molécula de benzeno, calculados com AM1.

Certas reações ocorrem formando uma maior percentagem de determinado produto em detrimento de outro. Como exemplo deste tipo de reação, podemos citar o que ocorre com a bromação do tolueno, também conhecido como metil-benzeno. Para compreendermos o que acontece nestes casos utilizaremos a termodinâmica, o conceito de Pearson¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ (ácidos e bases duros e moles), bem como o conceito de orbitais moleculares para entender como a Química Quântica pode ser útil para o entendimento de determinadas reações químicas. As

reações¹¹⁰ estão representadas na Figura 8.2.

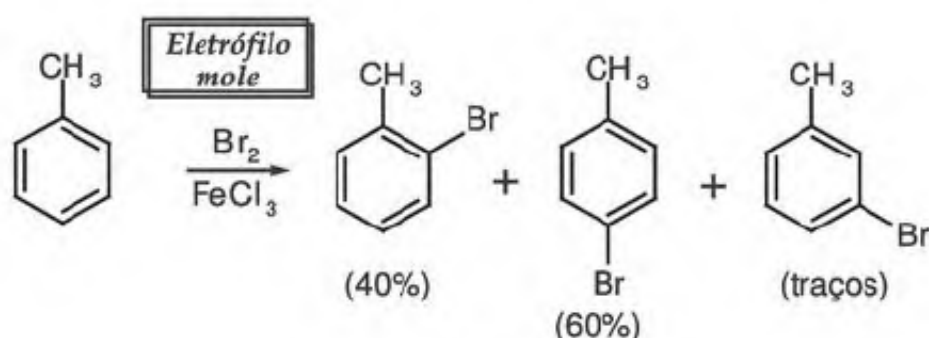


Figura 8.2: Reação de bromação do tolueno.

A Figura 8.3 mostra a forma do orbital HOMO do tolueno calculada com o método semi-empírico AM1.

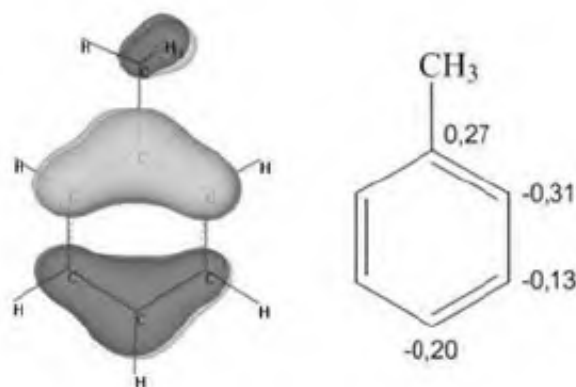


Figura 8.3: Orbital molecular HOMO (esquerda) e distribuição de cargas derivadas do potencial eletrostático do tolueno (direita), calculados com o método AM1.

Conforme pode ser observado na reação da Figura 8.2, a bromação do tolueno forma majoritariamente o produto na posição *para*. O Br_2 é um eletrófilo mole e por isso ataca preferencialmente a posição *para*, visto

que nesta orientação há maior densidade eletrônica, sendo termodinamicamente mais favorável, como pode ser verificado na Figura 8.3.^{109–111} A distribuição de cargas (derivadas do potencial eletrostático) calculadas com o método AM1, Figura 8.3, mostra que tanto a posição *orto* como a *para* são mais suscetíveis ao ataque. Porém, é importante levar em consideração que a posição *orto* é desfavorecida pelo impedimento espacial do grupo metil, tornando o ataque à posição *orto* cineticamente mais favorecida.

Outro exemplo interessante de como a Química Quântica pode ser útil para o entendimento de certas reações é o caso de reação de compostos aromáticos condensados.¹⁰⁶ A forma do orbital molecular HOMO do naftaleno, calculada com o método AM1, está representada na Figura 8.4, assim como são apresentadas ainda algumas reações pertinentes.

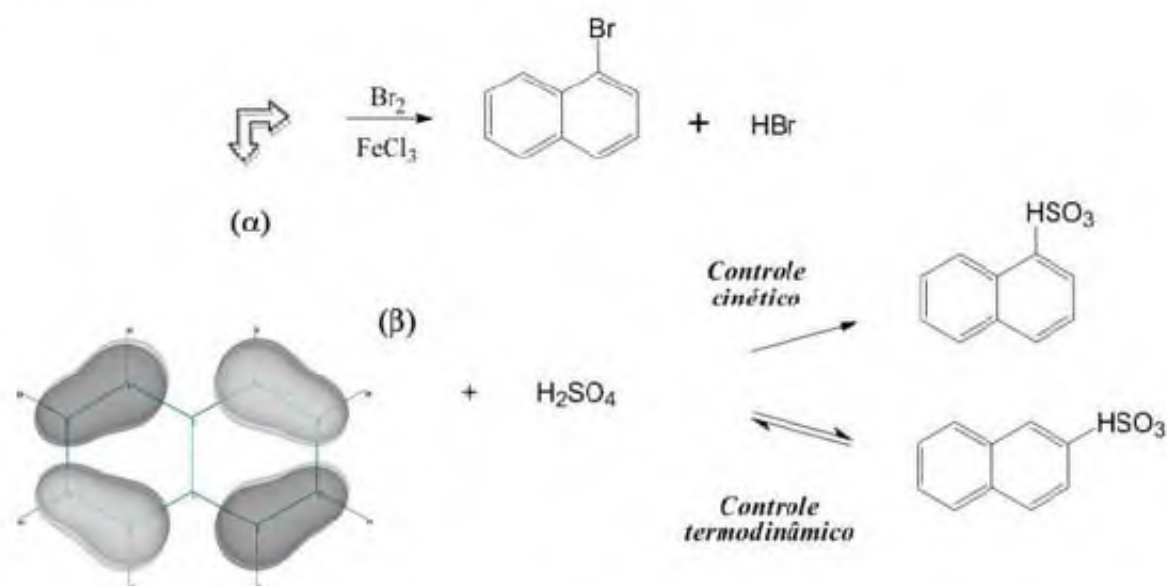


Figura 8.4: Algumas reações que ocorrem com naftaleno.

A reação do naftaleno com Br_2 , como vimos anteriormente, é um

eletrófilo mole, favorece o ataque na posição α porque no naftaleno a densidade eletrônica é maior nesta região e forma um produto mais estável, ou seja, de menor energia. Além disso, como discutido por Allinger *et al.*,¹⁰⁶ há certas reações que ocorrem com o naftaleno em que, dependendo do tipo de reagente, deve-se levar em consideração tanto as características dos seus orbitais moleculares de fronteira como também se a reação é controlada termodinamicamente ou cineticamente (presença de catalisador), porque isto favorecerá a predominância de um ou de outro produto, como pode ser observado na Figura 8.4.¹⁰⁶

8.2 Retinal e Rodopsina

A combinação da molécula 11-*cis*-retinal, um aldeído derivado da vitamina A (retinol), com a proteína opsina forma o pigmento visual **rodopsina**, *vide* Figura 8.5. Este pigmento visual é encontrado em células conhecidas como bastonetes existentes nos olhos da maioria dos vertebrados e é uma das células responsáveis pela geração de informação óptica que viabiliza o ato da visão.

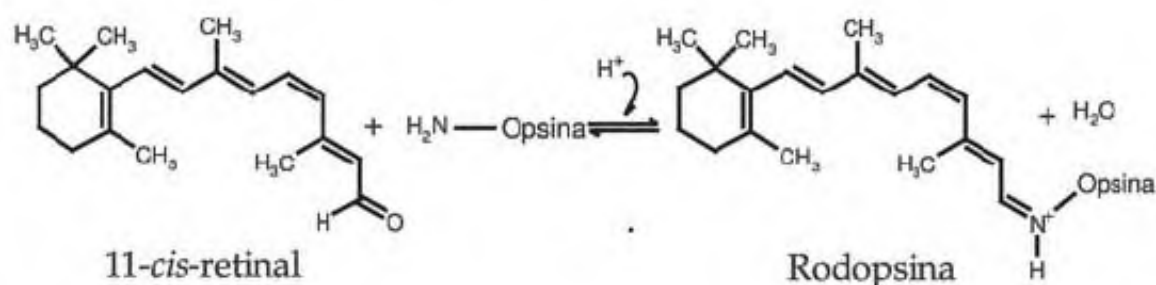


Figura 8.5: Reação que ocorre nos bastonetes, entre o cromóforo retinal e a proteína opsina, formando o pigmento visual rodopsina.

Algumas moléculas derivadas do retinal têm sido estudadas para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de informações ópticas.

A fotoisomerização do retinal é um processo que ocorre no estado excitado, ou seja, a combinação de suas propriedades estruturais e eletrônicas favorece a ocorrência desse fenômeno.

Este tema tem sido abordado em nossas pesquisas há alguns anos, no grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, tanto com o intuito de contribuir para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo da visão^{112,113} como para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos e eletrônicos.¹¹⁴

8.3 Sistemas Moleculares Estruturalmente Similares

A seguir, alguns "estudos de caso" são propostos como exercícios para que o leitor aplique os conceitos discutidos ao longo de todo o livro. Recomendamos que previamente seja feita uma pesquisa bibliográfica detalhada sobre as características químicas e físicas de cada sistema para melhor interpretação de suas propriedades e posteriores comparações com resultados experimentais divulgados em literatura especializada. A escolha das moléculas foi norteada por duas considerações: primeiro, apresentar moléculas com várias propriedades químicas e aplicações diferentes. Em segundo lugar, limitar os exemplos às moléculas relati-

vamente pequenas, com o intuito de oferecer ao leitor noções de como a química quântica poderá ser útil para melhor compreensão do sistema de interesse.

As propriedades dos sistemas moleculares propostos nesta seção poderão ser obtidas com cálculos com métodos de Química Quântica, seguindo alguns procedimentos fundamentais. Primeiramente, as coordenadas iniciais da(s) molécula(s) estudadas deverão ser construídas. Atualmente há vários programas de livre acesso que poderão ser utilizados para auxiliar o leitor nesta etapa. Esses dados posteriormente deverão ser lidos pelos programas especializados mais adequados, implementados com diversos métodos de Química Quântica. O(s) método(s), por sua vez, deverá(ão) ser escolhido(s) de acordo com o tipo de sistema a ser analisado e dos resultados que se deseja obter. Multiplicidade, carga e outras propriedades do sistema são informações importantes que deverão ser fornecidas ao programa pelo usuário para que o resultado seja o mais realista possível em relação às condições experimentais. A descrição de vários métodos e dos programas mais utilizados hoje em dia poderá ser consultada no Capítulo 7 deste livro.

Algumas das propriedades que poderão ser calculadas são:

- Calor de formação padrão;
- Energia total;
- Potencial de ionização;
- Momento dipolar;
- Energias dos orbitais;

- Funções dos orbitais;
- Distribuição das cargas atômicas;
- Estruturas otimizadas das moléculas;
- Ordens de ligação.

As propriedades listadas acima são indicativas e especial atenção deverá ser dada aos chamados orbitais de fronteira, pois são bons descritores de algumas propriedades moleculares, particularmente a reatividade química.

A etapa final consiste na coleta e interpretação dos resultados gerados pelos programas, e para isso uma boa fundamentação científica é importante. As propriedades dos compostos estruturalmente similares devem ser comparadas e avaliadas criticamente junto com os dados experimentais disponíveis.

A seguir apresentamos alguns exercícios que visam o estudo de compostos químicos estruturalmente similares utilizando-se métodos de Química Quântica. O leitor interessado deverá, em primeiro lugar, fazer uma pesquisa bibliográfica acerca da origem, das propriedades e eventuais aplicações dos compostos para que possa interpretar os resultados satisfatoriamente.

8.3.1 *Naftaleno e Azuleno*

O naftaleno é o mais simples dos compostos da classe que chamamos de hidrocarbonetos aromáticos com anéis condensados (Figura 8.6), é

composto por 10 átomos de carbono e 8 de hidrogênio e possui três formas de Kekulé. Este composto é utilizado em diversas aplicações industriais, como em resinas sintéticas, corantes, produtos farmacêuticos e outras.



Figura 8.6: Representação estrutural do naftaleno.

Como pode ser observado na Figura 8.7, a molécula de azuleno é estruturalmente similar à de naftaleno, porém é compreendida por 11 átomos de carbono e 9 de hidrogênio, o que confere ao azuleno propriedades físico-químicas diferentes das observadas no naftaleno, como, por exemplo, a região de emissão no espectro de UV.

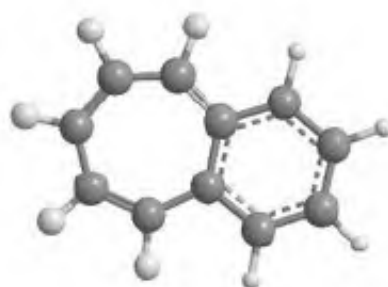


Figura 8.7: Estrutura da molécula azuleno.

8.3.2 Pireno e Hidroxi-pireno

A queima incompleta de biomassa gera hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ver exercício anterior). Algumas destas substâncias podem ser cancerígenas. Um dos hidrocarbonetos produzidos é o pireno. Sua estrutura possui quatro anéis aromáticos ligados entre si por ligações duplas e ressonantes. Quando o pireno reage com radicais OH, forma espécies intermediárias hidroxiladas, e um deles é o 1-hidroxi-pireno ou simplesmente hidroxi-pireno. A Figura 8.8 mostra as similaridades entre as estruturas das moléculas de pireno e hidroxi-pireno, respectivamente.

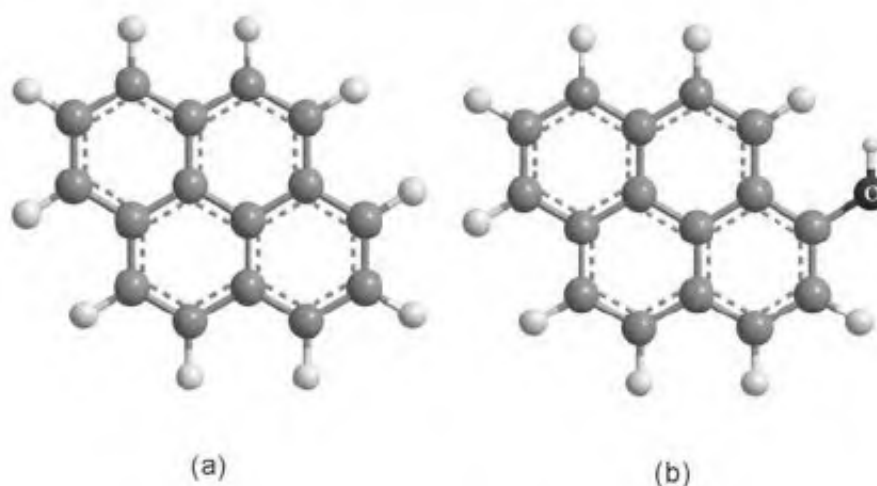


Figura 8.8: Estruturas das moléculas pireno (a) e hidroxi-pireno (b). Os átomos de cor cinza referem-se aos carbonos; em branco, aos hidrogênios; e o átomo oxigênio está representado em preto.

8.3.2 1,2-Diaminonaftaleno, 1,3-Diaminonaftaleno, 1,4-Diaminonaftaleno e 1,5-Diaminonaftaleno

Outra análise teórica que pode ser realizada pelo leitor é comparar as propriedades dos isômeros de posição diaminonaftalenos (Figura 8.9), que possuem como estrutura básica o naftaleno acrescido de dois grupos amina como substituintes.

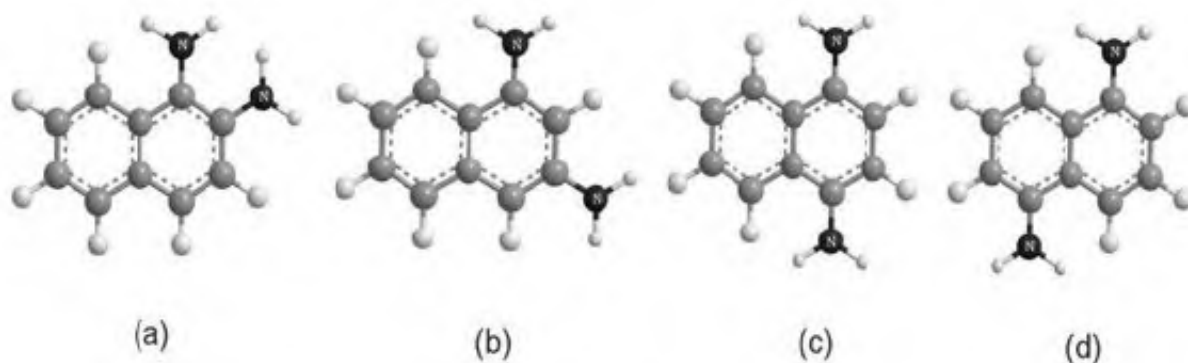


Figura 8.9: Estruturas das moléculas: (a) 1,2-diaminonaftaleno, (b) 1,3-diaminonaftaleno, (c) 1,4-diaminonaftaleno e (d) 1,5-diaminonaftaleno, respectivamente. O nitrogênio está representado pelo átomo de cor preta.

8.3.3 Glucose e Frutose

A glucose e a frutose são dois tipos de carboidratos bastante comuns na natureza e possuem 5 hidroxilas e 6 carbonos. A d-glucose ou glicose ($C_6H_{12}O_6$) é uma molécula opticamente ativa, pois desvia o plano da luz polarizada para a direita, é solúvel em água e é uma das fontes de carboidratos assimilados pelos animais. A frutose ($C_6H_{12}O_6$) é encontrada em frutas e no mel, também é opticamente ativa e sua estrutura

é composta por 5 hidroxilas, assim como na glicose, porém seu anel é formado por 4 átomos de carbono. As formas cíclicas da glicose e da frutose são mostradas na Figura 8.10.

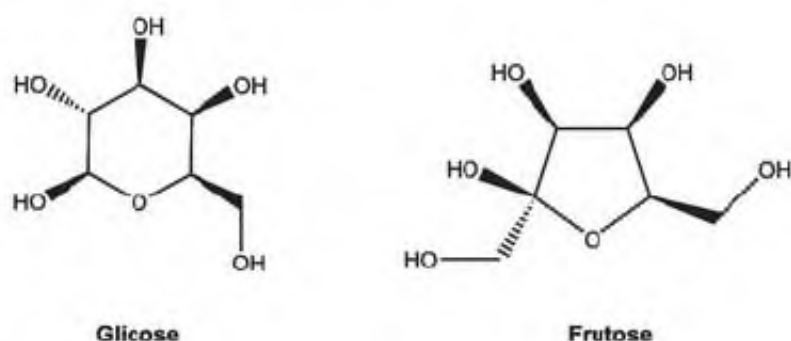


Figura 8.10: Conformações cíclicas da glicose e da frutose.

8.3.4 Aldeído Cinâmico e Fenetil Álcool

A fragrância e o sabor de ervas e frutas são geralmente produzidos por *óleos essenciais*. Geralmente estes óleos são usados para dar odor e sabor a diversos produtos sintéticos. O aldeído cinâmico (Figura 8.11) é o composto responsável pela fragrância natural da canela, mirra e outras plantas. É usado para dar aroma a cosméticos, bebidas, goma de mascar, pasta de dentes e alguns medicamentos.

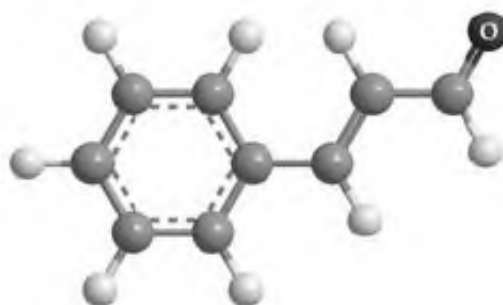


Figura 8.11: Representação estrutural do aldeído cinâmico.

O fenetil álcool (Figura 8.12) é o principal componente do óleo de rosas e é encontrado também no cravo, gerânio, etc. Este composto é o constituinte natural de bebidas como cerveja, vinho, uísque, óleo de oliva, chá verde e preto, suco de maçã e café. Devido ao seu odor característico de rosas, este composto é usado em vários tipos de produtos, como perfumes, cosméticos, detergentes, etc.

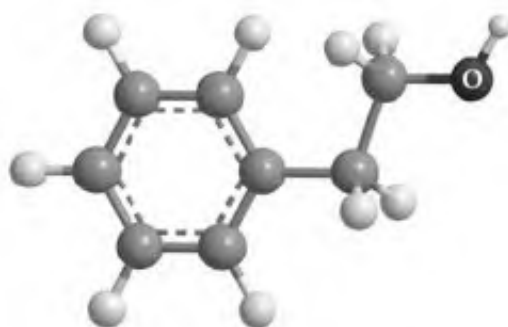


Figura 8.12: Estrutura da molécula de fenetil álcool.

8.3.5 *Limoneno e β -felandreno*

Como as moléculas mencionadas na seção anterior, esses dois compostos também são óleos essenciais naturais. O limoneno ($C_{10}H_{16}$) é um encontrado principalmente no óleo de frutas cítricas e também pode ser extraído do caule de laranjeiras e de certos tipos de pinheiros. A forma estrutural deste composto é apresentada na Figura 8.13.

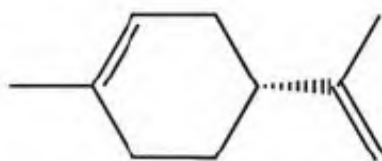


Figura 8.13: Representação estrutural da molécula de limoneno.

Na última década o uso do limoneno cresceu pronunciadamente, e parte disto se deve ao seu uso na fabricação de tintas. Contudo, ele é utilizado principalmente em produtos de limpeza, como sabonetes, desinfetantes, etc. O limoneno também pode ser usado como solvente e como aromatizante em diversos setores industriais.

O β -felandreno (Figura 8.14) também possui fórmula química igual a $C_{10}H_{16}$, pertence à classe dos monoterpenos, é um dos responsáveis pelo odor do eucalipto e pode ser encontrado ainda em outras plantas aromáticas. Como óleo essencial, o β -felandreno é muito empregado na indústria como desinfetante e aromatizante. Além disso, é um fitoterápico que age como antibiótico descongestionante das vias respiratórias e como anti-séptico.

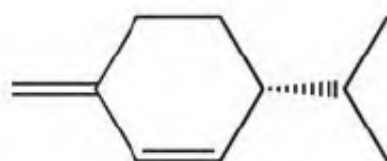


Figura 8.14: Estrutura química do β -felandreno.

8.3.5 Anfetamina e Metanfetamina

As aminas simpaticomiméticas podem desempenhar uma poderosa ação estimulante sobre o sistema nervoso central (SNC). Fazem parte desta classe de compostos a anfetamina ou benzedrina e a metanfetamina (Figura 8.15), assim como um grande número de espécies químicas sintetizadas ao longo dos anos e com propriedades ainda sob estudo. Estes compostos são capazes de causar euforia e insônia. O uso contínuo

destas drogas ocasiona psicose similar à esquizofrenia (paranóia, alucinações visuais e auditivas, etc.) e comportamento freqüentemente violento.

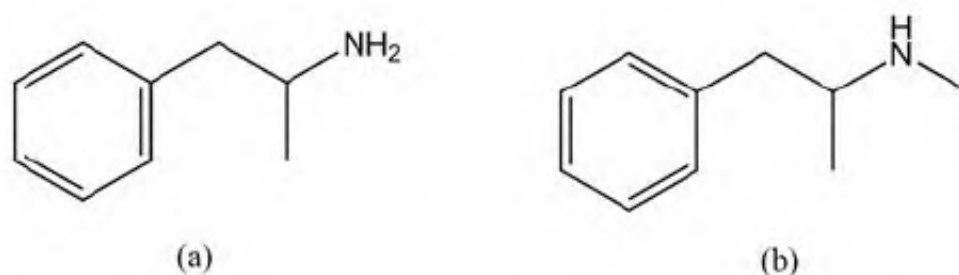
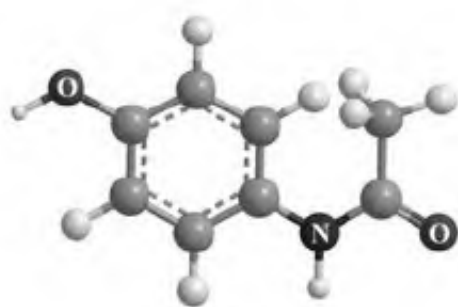


Figura 8.15: Representações estruturais das moléculas: (a) anfetamina e (b) metanfetamina.

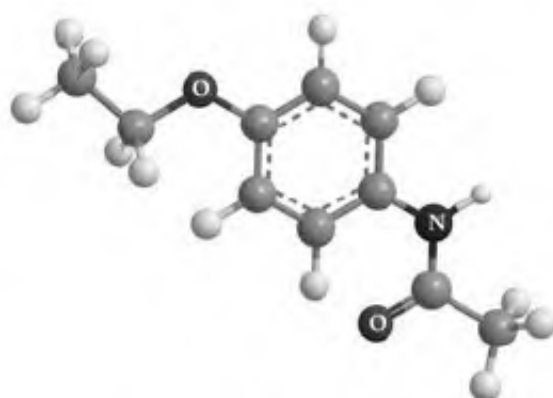
Compostos pertencentes ao grupo químico do "ecstasy" e seus similares da classe das anfetaminas têm grande poder alucinógeno. As anfetaminas também podem ser utilizadas para fins terapêuticos, como para o tratamento da obesidade (como agentes anorexígenos ou inibidores do apetite), mas assim como todos os outros medicamentos devem ser utilizadas sob prescrição médica e com cautela.

8.3.6 *Paracetamol e Fenacetina*

O paracetamol e a fenacetina são moléculas que possuem propriedades analgésicas e antipiréticas (Figura 8.16). A fenacetina, cujo nome segundo a IUPAC é N-(4-etoxifenil)acetamida, pode ser sintetizada a partir do paracetamol ou N-(4-hidroxifenil)acetamida.



Paracetamol

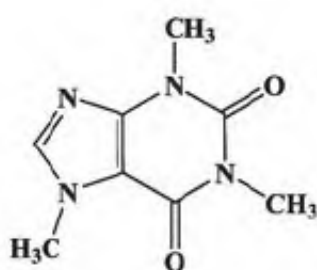


Fenacetina

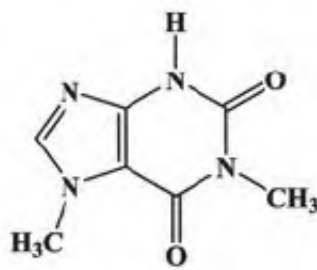
Figura 8.16: Estruturas das moléculas paracetamol e fenacetina.

Exercícios

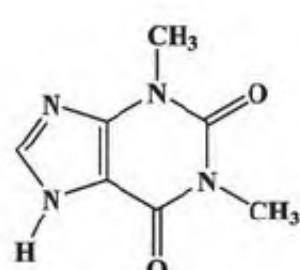
1. A cafeína é um composto alcalóide pertencente ao grupo das xantinas. Além de estar presente no café, pode ser encontrada em algumas plantas, chás e no chocolate. As moléculas chamadas de paraxantina e teofilina também fazem parte deste mesmo grupo. Calcule as propriedades das três moléculas citadas utilizando o método semi-empírico AM1 e outro método (*ab initio* HF ou DFT) para avaliar as diferenças observadas nas propriedades. Utilize seu conhecimento de química para auxiliar em suas investigações e interpretações dos resultados.



CAFEÍNA



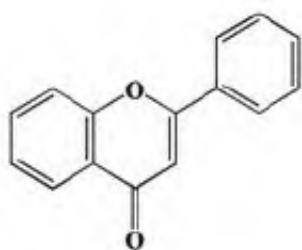
PARAXANTINA



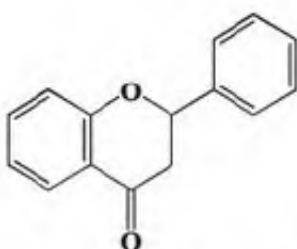
TEOFILINA

2. Os flavonóides são compostos polifenólicos que podem ser encontrados em vários vegetais e frutas. Os flavonóides são bastante conhecidos por suas atividades antioxidantes, mas também podem ser utilizados como agentes antiinflamatórios, antialérgicos e anticarcinogênicos. Dentre os inúmeros compostos pertencentes a este grupo, foram escolhidas algumas moléculas estruturalmente similares para que sejam avaliadas suas propriedades estruturais e

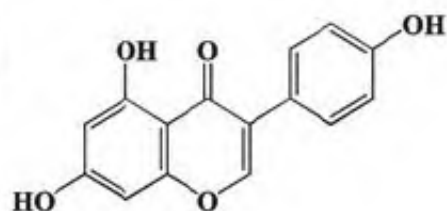
eletrônicas utilizando métodos de química quântica e sob o ponto de vista da ação biológica.



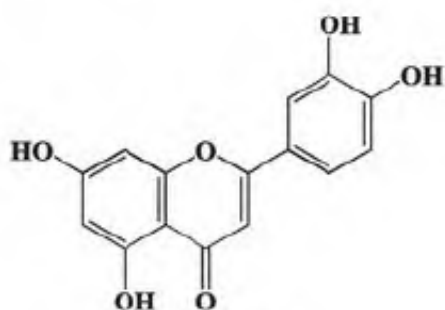
FLAVONA



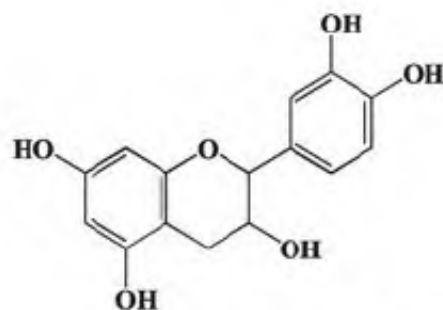
FLAVANONA



GENISTEÍNA



LUTEOLINA



EPICATEQUINA

Apêndice A

Livros-Texto Recomendados

Estudantes de Nível Intermediário

- Bunge, A. V. *Introdução à química quântica*. Edgard Bliücher, São Paulo, 1997.
- Peixoto, E. M. A. *Teoria quântica*. São Paulo, 1998.
- Fleming, I. *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. John Willey & Sons, London, 1976.
- Levine, I. N. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- Pilar, F. L. *Elementary quantum chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1990.

Estudantes de Nível Avançado

- Levine, I. N. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- Szabo, A. e Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover, New York, 1996.
- Trsic, M. e da Silva, A. B. F. S. *Electronic, atomic and molecular calculations: applying the generator coordinate method*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- Atkins, P. W. e Friedman, R. S. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 2000.
- Parr, R. G. e Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.

Apêndice B

Constantes Físicas, Unidades Atômicas e Fatores de Conversão*

Principais Constantes Físicas Universais

Constante de Planck (h) = $6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Constante de Boltzmann (k) = $1,380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo (c) = $299.792.458 \text{ m s}^{-1} \cong 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Constante de Avogadro (N_A) = $6,021415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante dos gases (R) = $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Constante de Rydberg (R_∞) = $1,097373156825 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

* <http://physics.nist.gov/>

Principais Unidades Atômicas

Unidade atômica de distância (Raio de Bohr)

$$1 \text{ Bohr } (a_0) = 0,529177249 \text{ \AA}$$

Unidade atômica de carga eletrônica

$$1 \text{ elétron} = 1,602188 \times 10^{-19} C$$

Unidade atômica de massa

$$1 (u.m.a.) = 1,6605402 \times 10^{-27} Kg$$

Unidade atômica de energia

$$\begin{aligned} 1 \text{ Hartree } (E_h) &= 4,35974417 \times 10^{-18} J = 2625,550 kJ/mol = \\ &= 27,2113845 eV \end{aligned}$$

Fatores de Conversão de Energia

$$1 eV = 1,60217733 \times 10^{-19} J \doteq 23,0605 Kcal/mol$$

$$1 cal = 4,184 J$$

$$1 J = 10^7 erg$$

Apêndice C

Coordenadas Cartesianas e Coordenadas Polares Esféricas

Como visto no Capítulo 2, o operador laplaciano em coordenadas cartesianas é definido como:

$$\nabla^2 \equiv \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\}$$

Para descrever a posição de uma determinada partícula (P) em um dado espaço, é necessário que as coordenadas sejam transformadas em **coordenadas polares esféricas**. A Figura C.1 mostra como fazer a projeção de coordenadas.

Desse modo, as relações entre as coordenadas cartesianas e as coordenadas polares esféricas retiradas da Figura C.1 são dadas por:

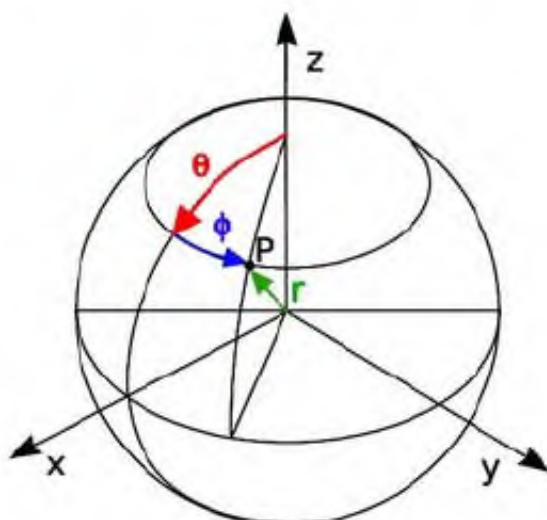


Figura C.1: Representação de coordenadas para determinação da posição do ponto P .

$x = r \sin \theta \cos \phi$	$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
$y = r \sin \theta \sin \phi$	$\phi = \arctg\left(\frac{x}{y}\right)$
$z = r \cos \theta$	$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right)$

O elemento de volume usado para determinar o volume acessível à partícula P é dado por:

$$d\tau = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

Apêndice D

Propriedades Algébricas dos Operadores Diferenciais

Produto Escalar

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

$$\nabla \Psi = \left(\frac{\partial \Psi_x}{\partial x}, \frac{\partial \Psi_y}{\partial y}, \frac{\partial \Psi_z}{\partial z} \right)$$

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Produto Vetorial

Se $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ e $\Psi = (\Psi_x, \Psi_y, \Psi_z)$, então o seu produto vetorial é dado por:

$$\begin{aligned} \nabla \times \Psi &= \nabla \wedge \Psi = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \Psi_x & \Psi_y & \Psi_z \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \Psi_y & \Psi_z \end{vmatrix} \vec{i} + \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} \\ \Psi_z & \Psi_x \end{vmatrix} \vec{j} + \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} \\ \Psi_x & \Psi_y \end{vmatrix} \vec{k} = \\ &= \left(\frac{\partial \Psi_z}{\partial y} - \frac{\partial \Psi_y}{\partial z} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial \Psi_x}{\partial z} - \frac{\partial \Psi_z}{\partial x} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial \Psi_y}{\partial x} - \frac{\partial \Psi_x}{\partial y} \right) \vec{k} \end{aligned}$$

Referências Bibliográficas

- [1] Dirac, P. A. M. *Quantum mechanics*. Oxford University Press, New York, 1935.
- [2] Born, M. Zur quantenmechanik der stoßvorgänge. *Z. Phys.*, 37:863–867, 1926.
- [3] Born, M. Quantenmechanik der stoßvorgänge. *Z. Phys.*, 38:803–827, 1926.
- [4] Heisenberg, W. Über den anschaulichen inhalt der quantentheoretischen kinematik und mechanik. *Z. Phys.*, 43:172–198, 1927.
- [5] Heisenberg, W. *The physical principles of the quantum theory*. Dover, New York, 1930.
- [6] Cassidy, D. Quantum mechanics (1925-1927): implications of uncertainty, 1998-2005.
- [7] De Broglie, L. Researches on the theory of quanta. *Ann. Phys.*, 3:22–128, 1925.

- [8] Bohr, N. On the constitution of atoms and molecules. I. *Phil. Mag.*, 26:1–24, 1913.
- [9] Bohr, N. The effect of electric and magnetic fields on spectral lines. *Phil. Mag.*, 27:506–524, 1914.
- [10] Eyring H., Walter, J. e Kimball, G. E. *Quantum chemistry*. John Wiley, New York, 1944.
- [11] Pauling, L. e Wilson, E. B. *Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1935.
- [12] Hannout, M., Hoyt, S., Kryowonos, A. e Widom, A. Quantum measurement theory and the Stern-Gerlach experiment. *Am. J. Phys.*, 66(5):377–379, 1998.
- [13] Gerlach, W. e Stern, O. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *Z. Phys.*, 9:349–352, 1922.
- [14] Gerlach, W. e Stern, O. Der experimentelle nachweis des magnetischen moments des silberatoms. *Z. Phys.*, 8:110–111, 1921.
- [15] Uhlenbeck, G. E. e Goudsmit, S. Replacement of the hypothesis of non-mechanical connection by an internal degree of freedom of the electron. *Naturwiss.*, 13:953–954, 1925.
- [16] Uhlenbeck, G. E. e Goudsmit, S. Spinning electrons and the structure of spectra. *Nature*, 117:264–265, 1926.

- [17] Born, M. e Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84(20):457–484, 1927.
- [18] Essén, H. The physics of the Born-Oppenheimer approximation. *Int. J. Quantum Chem.*, 12(4):721–735, 1977.
- [19] Hunter, G., Gray, B. F. e Pritchard, H. O. Born-Oppenheimer separation for three-particle systems. I. Theory. *J. Chem. Phys.*, 45(10):3806–3816, 1966.
- [20] Hunter, G. e Pritchard, H. O. Born-Oppenheimer separation for three-particle systems. II. 2-Center wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 46(6):2146–2152, 1967.
- [21] Hunter, G. e Pritchard, H. O. Born-Oppenheimer separation for three-particle systems. III. Applications. *J. Chem. Phys.*, 46(6):2153–2158, 1967.
- [22] Frisch, M. J., Trucks, G. W., *et al.* Gaussian 03, 2004.
- [23] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89–110, 1928.
- [24] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part ii. Some results and discussion. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:111–132, 1928.
- [25] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part III. Term values and intensities in

- series an optical spectra. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:426–437, 1928.
- [26] Fock, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61:126–148, 1930.
- [27] Hartree, D. R. *The calculation of atomic structures*. John Wiley, New York, 1957.
- [28] Slater, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, 1929.
- [29] Einstein, A. Zur quantentheorie der strahlung (on quantum theory of radiation). *Z. Phys.*, 18:121–128, 1917.
- [30] Slater, J. C. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36:57–64, 1930.
- [31] Slater, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81(3):385–390, 1951.
- [32] Fock, V. Zur vorstehenden bemerkung des Herrn E. Schrödinger. *Z. Phys.*, 70:811, 1931.
- [33] Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69–89, 1951.
- [34] Zerner, C. Analytic atomic wave functions. *Phys. Rev.*, 36:51–56, 1930.

- [35] Boys, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of gaussian functions with direct electronic correlation. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A*, 258(1294):402–411, 1960.
- [36] Boys, S. F. Construction of some molecular orbitals to be approximately invariant for changes from one molecule to another. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2):296–299, 1960.
- [37] Boys, S. F. e Cook, G. B. Mathematical problems in the complete quantum predictions of chemical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2):285–295, 1960.
- [38] Szabo, A. e Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover, New York, 1996.
- [39] Levine, I. N. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 5 edition, 2000.
- [40] Fukui, K., Kato, H. e Yonezawa, T. A molecular orbital theory of saturated compounds. 2. Chemical reactivity in nucleophilic substitution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33(9):1201–1204, 1960.
- [41] Fukui, K., Kato, H. e Yonezawa, T. A molecular orbital theory of saturated compounds. 1. Ionization potential and bond dissociation energy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33(9):1197–1200, 1960.

- [42] Fukui, K., Morokuma, K. e Yonezawa, T. An attempt to discuss reactivities of excited molecules by the molecular orbital method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34(8):1178–1184, 1961.
- [43] Fukui, K., Yonezawa, T. e Nagata, C. Molecular orbital theory of reactivity in non-alternant hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34(1):37–40, 1961.
- [44] Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. e Shingu, H. Molecular orbital theory of orientation in aromatic, heteroaromatic, and other conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 22(8):1433–1442, 1954.
- [45] Fukui, K., Yonezawa, T. e Shingu, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 20(4):722–725, 1952.
- [46] Hohenberg, P. e Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136(3B):864–871, 1964.
- [47] Parr, R. G. e Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [48] Levy, M. e Perdew, J. P. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, 32(4):2010–2021, 1985.

- [49] Kohn, W. e Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [50] Politzer, P. e Abu-Awwad, F. A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies. *Theor. Chem. Acc.*, 99(2):83–87, 1998.
- [51] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley, New York, 1999.
- [52] Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley, Chichester, 2003.
- [53] Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas. *Phys. Rev. B*, 33(12):8822–8824, 1986.
- [54] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [55] Harris, J. Adiabatic connection approach to Kohn-Sham theory. *Phys. Rev. A*, 29(4):1648–1659, 1984.
- [56] Kryachko, E. S. e Ludeña, E. V. *Energy density functional theory of many-electron systems*, volume 4. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.

- [57] Dreizler, R. M. e Gross, E. K. U. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [58] Hylleraas, E. A. The ground term of the two-electron problem: H-, He, Li+, Be++, etc. *Z. Phys.*, 65:209–225, 1930.
- [59] Resnick, R. e Haliday, D. *Fundamentos da física*, volume 1. Livros Técnicos Científicos, Rio de Janeiro, 6 edition, 1996.
- [60] Resnick, R. e Haliday, D. *Fundamentos da física*, volume 2. Livros Técnicos Científicos, Rio de Janeiro, 6 edition, 1996.
- [61] Schlick, Tama. *Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide*. Springer-Verlag, New York, 2002.
- [62] Lewars, E. G. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Kluwer Academic Publishers, New Jersey, 2003.
- [63] Allen, M. P. e Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford, Clarendon, 1987.
- [64] Coulson, C. A., O'Leary, B. e Mallion, R. B. *Huckel theory for organic chemists*. Academic Press, London, 1978.
- [65] Pariser, R. e Parr, R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. *J. Chem. Phys.*, 21(3):466–471, 1953.

- [66] Pariser, R. An improvement in the pi-electron approximation in LCAO MO theory. *J. Chem. Phys.*, 21(3):568–569, 1953.
- [67] Pariser, R. e Parr, R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II. *J. Chem. Phys.*, 21(5):767–776, 1953.
- [68] Pople, J. A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *T. Faraday Soc.*, 49(12):1375–1385, 1953.
- [69] Pople, J. A., Santry, D. P. e Segal, G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. 1. Invariant procedures. *J. Chem. Phys.*, 43(10P2):S129–S135, 1965.
- [70] Pople, J. A. e Segal, G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. 2. Calculations with complete neglect of differential overlap. *J. Chem. Phys.*, 43(10P2):S136–S149, 1965.
- [71] Pople, J. A. e Segal, G. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. 3. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems. *J. Chem. Phys.*, 44(9):3289–3296, 1966.
- [72] Pople, J. A., Beveridge, D. L. e Dobosh, P. A. Approximate self-consistent molecular orbital theory. 5. Intermediate neglect of differential overlap. *J. Chem. Phys.*, 47(6):2026–2033, 1967.
- [73] Ridley, J. E. e Zerner, M. C. Intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy – pyrrole and azines. *Theor. Chim. Acta*, 32(2):111–134, 1973.

- [74] Culberson, J. C., Knappe, P., Rosch, N. e Zerner, M. C. An intermediate neglect of differential-overlap INDO technique for lanthanide complexes – studies on lanthanide halides. *Theor. Chim. Acta*, 71(1):21–39, 1987.
- [75] Bacon, A. D. e Zerner, M. C. Intermediate neglect of differential overlap theory for transition-metal complexes – Fe, Co and Cu chlorides. *Theor. Chim. Acta*, 53(1):21–54, 1979.
- [76] Anderson, W. P., Cundari, T. R. e Zerner, M. C. An intermediate neglect of differential-overlap model for 2nd-row transition-metal species. *Int. J. Quantum Chem.*, 39(1):31–45, 1991.
- [77] Ridley, J. E. e Zerner, M. C. Triplet-states via intermediate neglect of differential overlap – benzene, pyridine and diazines. *Theor. Chim. Acta*, 42(3):223–236, 1976.
- [78] Dewar, M. J. S. e Thiel, W. Ground-states of molecules. 38. MNDO method – approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 99(15):4899–4907, 1977.
- [79] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. e Lo, D. H. Ground-states of molecules. 25. MINDO-3 – improved version of MINDO semiempirical SCF-MO method. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97(6):1285–1293, 1975.
- [80] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. e Lo, D. H. Ground-states of molecules. 26. MINDO-3 calculations for hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97(6):1294–1301, 1975.

- [81] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. e Lo, D. H. Ground-states of molecules. 27. MINDO-3 calculations for CHON species. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97(6):1302–1306, 1975.
- [82] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. e Lo, D. H. Ground-states of molecules. 28. MINDO-3 calculations for compounds containing carbon, hydrogen, fluorine, and chlorine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97(6):1307–1311, 1975.
- [83] Thiel, W. e Voityuk, A. A. Extension of the MNDO formalism to d-orbitals: integral approximations and preliminary numerical results. *Theor. Chim. Acta*, 93(5):315–318, 1996.
- [84] Thiel, W. e Voityuk, A. A. Extension of MNDO to d-orbitals: parameters and results for the second-row elements and for the zinc group. *J. Phys. Chem.*, 100(2):616–626, 1996.
- [85] Thiel, W. e Voityuk, A. A. Extension of MNDO to d-orbitals – parameters and results for silicon. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 119(1):141–154, 1994.
- [86] Thiel, W. e Voityuk, A. A. Extension of the MNDO formalism to d-orbitals – parameters and results for the halogens. *Int. J. Quantum Chem.*, 44(5):807–829, 1992.
- [87] Thiel, W. e Voityuk, A. A. Extension of the MNDO formalism to d-orbitals – integral approximations and preliminary numerical results. *Theor. Chim. Acta*, 81(6):391–404, 1992.

- [88] Schweig, A. e Thiel, W. MNDOC study of excited-states. *J. Amer. Chem. Soc.*, 103(6):1425–1431, 1981.
- [89] Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. e Stewart, J. J. P. AM1 – a new general-purpose quantum-mechanical molecular-model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13):3902–3909, 1985.
- [90] Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method. *J. Comput. Chem.*, 10(2):209–220, 1989.
- [91] Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. *J. Comput. Chem.*, 10(2):221–264, 1989.
- [92] Dewar, M. J. S., Jie, C. e Yu, J. SAM1 – the first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models. *Tetrahedron*, 49(23):5003–5038, 1993.
- [93] Holder, A. J., Dennington II, R. D. e Jie, C. Addendum to SAM1 results previously published. *Tetrahedron*, 50(3):627–638, 1994.
- [94] Stewart, J. J. P. Comparison of the accuracy of semiempirical and some DFT methods for predicting heats of formation. *J. Mol. Model.*, 10(1):6–12, 2004.
- [95] Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Modeling lanthanide complexes: Sparkle/AM1 parameters for ytterbium (III). *J. Comput. Chem.*, 26(14):1524–1528, 2005.

- [96] Freire, R. O., Da Costa Jr, N. B., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Modeling lanthanide coordination compounds: Sparkle/AM1 parameters for praseodymium (III). *J. Organomet. Chem.*, 690(18):4099–4102, 2005.
- [97] Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III). *Chem. Phys. Lett.*, 411(1-3):61–65, 2005.
- [98] Bastos, C. C., Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Sparkle model for AM1 calculation of neodymium (III) coordination compounds. *J. Photochem. Photobiol., A*, 177(2-3):225–237, 2006.
- [99] Da Costa Jr, N. B., Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Sparkle model for the AM1 calculation of dysprosium (III) complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, 8(9):831–835, 2005.
- [100] Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic Chemistry*, 44(9):3299–3310, 2005.
- [101] Da Costa Jr, N. B., Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. Sparkle/AM1 modeling of holmium (III) complexes. *Polyhedron*, 24(18):3046–3051, 2005.
- [102] Rocha, G. B. e Simas, A. M. RM1, a new semiempirical molecular orbital. In *XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, Caxambu – MG, Brasil, 2003.

- [103] Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M. e Stewart, J. J. P. RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *J. Comput. Chem.*, 27(10):1101–1111, 2006.
- [104] Freire, R. O., Rocha, G. B. e Simas, A. M. RM1 semiempirical molecular orbital method: parameters for P, S, Se, F, Cl, Br and I. In *XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica*, São Pedro – SP - Brasil, 2005.
- [105] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. e Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. John Wiley, New York, 1985.
- [106] Allinger, N. L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A. e Stevens, C. L. *Química orgânica*. Guanabara, 2a. edition, 1976.
- [107] Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases. *Chemistry in Britain*, 3(3):103–107, 1967.
- [108] Pearson, R. G. e Songstad, J. Application of principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. *J. Amer. Chem. Soc.*, 89(8):1827–1836, 1967.
- [109] Fleming, I. *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley, London, 1976.
- [110] Solomons, T. W. G. *Química orgânica*, volume 2. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1983.
- [111] Traven, V. F. *Frontier orbitals and properties of organic molecules*. Ellis Horwood, New York, 1992.

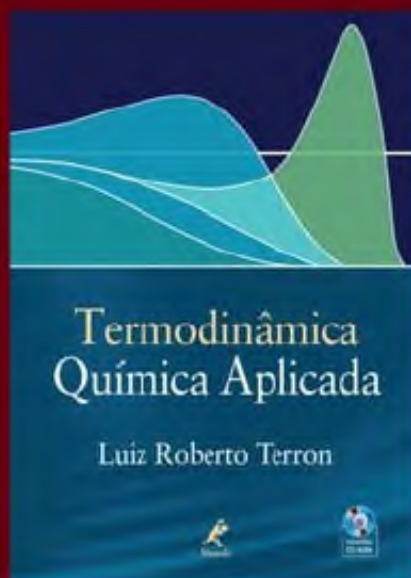
- [112] Pinto, M. F. S. Estudo químico quântico de pigmentos visuais de vertebrados. Considerações sobre a geração da informação visual, 2003.
- [113] Pinto, M. F. S. e Trsic, M. Quantum chemical calculations for protonated rhodopsin and considerations on the transduction process in the retina. *Internet Electron. J. Mol. Des.*, 3(1):45–54, 2004.
- [114] Savedra, R. M. L., Pinto, M. F. S. e Trsic, M. Quantum chemical study of electronic and structural properties of retinal and some aromatic analogs. *J. Chem. Phys.*, 125(14):144901–7, 2006.

Índice Remissivo

- Átomo de hidrogênio, 15, 18, 23, 25, 27, 32, 33, 35, 37
- API, *veja* Aproximação das partículas independentes
- Aproximação das partículas independentes, 50, 85
 limite Hartree-Fock, 50, 67
- Born-Öppenheimer, 43, 48
 aproximação de, 45
- Delta de Kronecker, 31
- Densidade de Probabilidade, 11, 20
- Determinante secular, 80
- DFT, *veja* Teoria do Funcional da Densidade
- Dirac, 1
 notação de, 1, 12
- Distribuição radial, 34
- Efeito Relativístico, 88
- Equação secular, 78
- Estado excitado, 51, 57, 58, 62, 64, 80, 86, 107
- Estado fundamental, 24, 47, 51, 57, 60, 61, 79, 80, 86, 88, 90, 91, 105
- Estados estacionários, 18, 20
- Experimento de Stern e Gerlach, 35
- Fluorescência, 63
- Fosforescência, 64
- Função de onda, 1, 11, 20, 43, 60, 80
 valor médio, 35
- Funções
 do tipo gaussianas, 75
 do tipo Slater, 75
- Funções de base, 104
 base estendida, 105
 base mínima, 83, 105
- GTO, *veja* Funções do tipo gaussianas
- Hamiltoniano, 13, 15, 27, 41, 44, 55, 61, 68, 76, 85, 88, 90, 91, 96
 hamiltoniano, 18
- Hartree-Fock
 Método de, 50, 66, 67, 91, 93
 orbitais de, 73, 83, 104
- Hartree-Fock-Roothaan, 78, 83
- Heisenberg, 15
- HF, *veja* Hartree-Fock
- Interação de configurações, 86
- Interação spin-órbita, 61, 88
- Método
 ab initio, 95
 mecânica molecular, 96
 semi-empírico, 95, 97
 AM1, 99, 113
 CNDO, 98
 INDO, 98
 MNDO, 99
 MNDOC, 99
 NDDO, 99
 PM3, 100

- PM5, 101
- RM1, 101
- SAM1, 100
- SAM1D, 100
- Método variacional, 73, 86
- Momento de inércia, 47
- Multiplicidade, 58, 59, 70
- Número quântico
 - angular, 30
 - magnético, 30
 - de spin, 37
 - principal, 39
- Normalização, 11, 30
- Operador, 3
 - autofunção, 4, 12, 16, 20, 56
 - autovalor, 17, 20
 - comutador, 4, 16
 - de Fock, 73
 - hermitiano, 12
 - laplaciano, 14
- Orbitais moleculares, 48, 73
- Ortogonalidade, 31
- Ortonormal, 32
- Ortonormalidade, 2, 60
- Potencial de ionização, 52
- Princípio da Exclusão de Pauli, 49, 54
- Programas, 108
- Regras de Seleção, 27, 37
- Relação de Euler, 29
- Relação de Planck, 25
- Roothaan, 83, 98, 104
- Roothaan-Hall, 74
- Rotor rígido, 47
- Schrödinger, 17, 20, 28–30, 32, 43, 80, 87, 96, 104
- Slater, 52
 - determinante de, 53
- STO, *veja* Funções do tipo Slater
- Teoria da Perturbação, 87
 - efeito de Stark, 89
 - efeito Zeeman, 89
 - perturbação externa, 89
 - perturbação interna, 88
- Teoria do Funcional da Densidade, 90
 - Hohenberg e Kohn, 90
- Teoria do Orbital Molecular, 83, 104
- Ultravioleta, 63

Outros Títulos de Interesse:



Para receber o catálogo completo de nossas publicações, entre em contato conosco.

Editora Manole Ltda.
Avenida Ceci, 672
Tamboré - CEP 06460-120
Barueri - SP
Tel. (11) 4196 6000
Fax (11) 4196 6021
www.manole.com.br
info@manole.com.br

QUÍMICA QUÂNTICA

Este livro trata dos fundamentos da Química Quântica e aborda algumas de suas possíveis aplicações. Destina-se, portanto, a estudantes universitários de Ciências Exatas, sejam de graduação ou de pós-graduação, sobretudo aos que possuem a disciplina Química Quântica em seu curso. A obra pode ser utilizada também em outras áreas da Química, como Química Orgânica, Fotoquímica, Eletroquímica, entre outras, ou seja, diversas áreas experimentais em que a formação em Química Quântica possa ser valiosa para melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem em suas respectivas pesquisas.

O livro abrange ainda discussões sobre os métodos computacionais mais modernos, os quais são mundialmente utilizados em pesquisas em Química Teórica.

